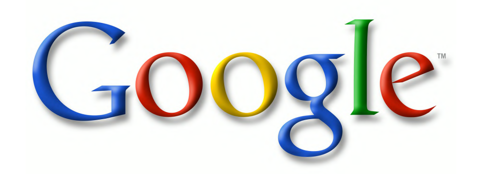




Jahresbericht

über die Fortschritte der

Pharmacognosie, Pharmacie

und

Toxicologie

herausgegeben

von

Heinrich August Ludwig, August

Med.-Rath Dr. Wiggers und **Dr. A. Husemann,**

Prof. in Göttingen. Prof. in Chur.

Neue Folge

des mit Ende 1865 abgeschlossenen Canstatt'schen pharmac. Jahresberichts.

4. Jahrgang. 1869.

(Der ganzen Reihe neunundzwanzigster Jahrgang).

Göttingen,

Vandenhoeck & Ruprecht's Verlag.

1870.

Nachricht.

Beim Gebrauch dieses Berichts möge beachtet werden, dass die darin angegebenen Temperaturgrade stets die 100theilige Scale von Celsius betreffen, wenn nicht bestimmt ein R. die von Reaumur oder ein F. die von Fahrenheit anzeigt, dass ferner die mit „Jahresb. für" anfangenden Citate auf meine vorhergehenden Jahresberichte zurückweisen, dass in den chemischen Formeln ein C das Atom =75,12 vom Kohlenstoff, ein H das Atom =6,24 und ein Ħ das Aequivalent =12,48 vom Wasserstoff ausdrückt, und dass für alle Grundstoffe die Atomgewichte auf das des Sauerstoffs =100,000 bezogen in Anwendung gebracht worden sind, um zur Vermeidung von sonst leicht möglichen Irrthümern durch sämmtliche Jahresberichte völlig consequent zu bleiben.

Literatur
für
Pharmacognosie und Pharmacie.
1869.

1. Pharmacopoea austriaca. Editio sexta. Viennae 1869.
2. F. C. Schneider & Vogl: Commentar zur Oesterreichischen Pharmacopoe. Ein Handbuch für Apotheker, Sanitätsbeamte und Aerzte mit Rücksicht auf die wichtigsten Pharmacopoeen des Auslandes. 2. Auflage. 3 Bände. Wien 1869. Bei Manz. (Vrgl. S. 6).
3. L. Schneider: Die neue Oesterreichische Pharmacopoe und das metrische Gewicht. Wien 1869. Bei Gerold & Sohn.
4. Weinberger: Die Arzneimittel der neuesten Oesterreichischen Pharmacopoe von 1869. Mit pharmacodynamischen Notizen und den Normaldosen nach dem neu einzuführenden metrischen Grammengewicht. Wien 1869. Bei Faesy & Frick.
5. Dillnberger: Pharmacologisches Taschenbuch mit besonderer Berücksichtigung der neuen Oesterreichischen Pharmacopoe. Wien 1869.
6. Ehrmann: Die Veränderungen der 6. Ausgabe der Oesterreichischen Pharmacopoe. Wien 1869. Im Redactions-Bureau der Zeitschrift des Allgemeinen Oesterreichischen Apothekervereins.
7. Pharmacopoea suecica. Editio septima. Stockholmiae 1869. Norstedt et Filii. (Vrgl. S. 7).
8. Pharmacopoea danica. Editio secunda. Regia Auctoritate edita. Leipzig bei Fritsch.
9. Warncke: Supplementum Pharmacopoeae danicae. Ed. secund. Leipzig 1869. Bei Fritsch.
10. Lebert: Pharmacopoea Policlinici vratislaviensis. Breslau bei Gosohorsky.
11. Pharmacopoeia of the Royal Hospital for diseases of the Chest. London 1869. Churchill & Sons.
12. Ellis: The Medical Formulary etc. Ed. 12 carefully revised and much inproved by A. Smith. Philadelphia 1868. C. Lea.
13. Tuson: Veterinary Pharmacopoeia. London 1869. Churchill & Sons.
14. Hance: Physician's Medical Compend and Pharmaceutical Formulae. Philadelphia 1868.
15. Kohlmann: Vergleichende Uebersicht der Pharmacopoea Germaniae (1867) und der Pharmacopoea Saxoniae (1867). Nebst einer Reihe von Tabellen über Löslichkeits-Verhältnisse, Maximaldosen, Reductionen der verschiedenen Gewichtssysteme. Leipzig 1869. Bei Priber.
16. Prollius: Die Aufbewahrung der Arzneimittel in den Apotheken und die Apotheken-Revisionen nach den Preussischen Medicinal-Gesetzen. Hannover 1869.
17. Bedall: Reductions-Tabelle des Bayerschen Medicinal-Unzengewichts in das Grammengewicht und des Längen- und Hohlmaasses in das Meter- und Liter-Maass. München 1869. Bei Grubert.
18. Haas: Pharmaceutische Rechnungstabellen. Ein Hülfsbuch zur richtigen und schnellen Taxirung der für Private, öffentliche Kranken-Anstalten etc. gelieferten Medicamente. Nach der Oesterreichischen Arzneitaxe von 1869. Wien 1869. Bei Faesy & Frick.
19. Hartmann: Handverkaufs-Taxe für Apotheker nach rationellen Principien. Magdeburg 1869. Bei Creutz.

20. Weber: Staatliche Beschränkung oder Freigebung des Apotheker-Gewerbes? Stettin 1869. Bei v. d. Nahmer.
21. Maisch: Report on Legislation, regulating the practice of Pharmacy in the United States. Philadelphia 1868. Merrihew & Sons.
22. Maisch: Draft of a law to regulate the Practice of Pharmacy and the Sale of Poisons and to prevent the Adulteration of Drugs and Medicines in the United States. Philadelphia 1869. Merrihew & Sons.
23. Flux: The Law to regulate the Sale of Poisons within Great-Britain. London 1869. Churchill & Sons.
24. Harwood Lescher: The „Modified Examination" on the pharmaceutical Society; a Guide to the principal Points in Prescriptions, Dispensing, Materia medica and Pharmacy. London 1869. Churchill & Sons.
25. Steggall: First Lines for Chemists and Druggists preparing for Examination before the Board of the pharmaceutical Society. London 1869. Churchill & Sons.
26. Lion: Handbuch der Medicinal- und Sanitäts-Polizei. Nach eignen Erfahrungen und nach dem Standpunkt der Wissenschaft und Gesetzgebung. Iserlohn 1869.
27. Werber: Lehrbuch der practischen Toxicologie zum Selbststudium und zum Gebrauch bei Vorlesungen. Erlangen 1869.
28. Sonnenschein: Handbuch der gerichtlichen Chemie. Nach eignen Erfahrungen bearbeitet.
29. Zucca e Ranzoli: Prontuario di Pharmaceutic, botanica e zoologia par Cura di C. Zucchi. Milano. Vaillardi.
30. Ladenburg: Vorträge über die Entwickelungsgeschichte der Chemie in den letzten 100 Jahren. Leipzig 1860. Bei L. Voss.
31. Naumann: Grundriss der Thermochemie oder der Lehre von den Beziehungen zwischen Wärme und chemischen Erscheinungen. Leipzig 1869. Bei L. Voss.
32. Elsner: Grundriss der pharmaceutischen Chemie gemäss den modernen Ansichten. Berlin 1869. Bei Springer.
33. Soubeiran: Traité de Pharmacie théorique et pratique. 7. Edit. par Regnauld. Paris 1869. Chez Victor Masson.
34. Attfield: Chemistry general, medical and pharmaceutical, including the Chemistry of the British Pharmacopoeia. 2. Edit. London 1869. Van Voorst.
35. Guibourt: Histoire naturelle des Drogues simples. 6. Edit. par Planchon. Paris 1869. Chez Baillière et fils.
36. Schroff: Lehrbuch der Pharmacognosie mit besonderer Berücksichtigung der Oesterreichischen Pharmacopoe von 1869. 2. Aufl. Wien 1869. Bei Braumüller. (Vrgl. S. 8).
37. O. Berg: Pharmaceutische Waarenkunde. 4. Aufl. Bearbeitet von Dr. A. Garke. Berlin 1869. Bei Gaertner.
38. O. Berg: Anatomischer Atlas zur pharmaceutischen Waarenkunde in Illustrationen auf 50 Tafeln nebst erläuterndem Texte. Neue Auflage. Berlin 1869. Bei Gaertner.
39. Cauvet: Nouveaux éléments d'Histoire naturelle, comprénant de notions générales sur la Zoologie, la botanique et la mineralogie, l'Histoire et les propriètés des animaux et de vegetaux utiles ou nuisibles à l'homme. T. I avec 409 figures intercalées dans la texte. Paris 1869. Chez Baillière et fils.
40. Wahltuch: A Dictionary of Materia medica and Therapeutics. London 1868. Churchill & Sons.
41. Barber: The pharmaceutical or Medico-Botanical Map of the World. Liverpool 1869.
42. The Chemists and Druggists Almanack and Pharmaceutical Text-Book. London 1869. Chemists and Druggists Office.
43. Hellmann: Pharmaceutischer Almanach für die Oesterreichisch-Ungarische Monarchie. Wien 1869. Bei Beck.

44. Henkel: Waarenlexicon für Droguisten, Apotheker und Kaufleute. Stuttgart 1869. Bei Weise.
45. Henkel: Die Naturproducte und Industrie-Erzeugnisse im Welthandel. Eine populäre Handels-Geographie. 2 Bde. Erlangen 1868—1869. Bei Enke.
46. A. Husemann & Th. Husemann: Die Pflanzenstoffe in chemischer, physiologischer, pharmacologischer und toxicologischer Hinsicht für Aerzte, Apotheker, Chemiker und Pharmacologen. Berlin 1870. Bei J. Springer. (Vrgl. S. 8).
47. Löbe: Anleitung zum rationellen Anbau der Handelsgewächse. Abth. 6: Arznei- und Specerei-Pflanzen. Stuttgart 1868. Bei Cohen & Risch.
48. Reichenbach: Die Pflanzen im Dienste der Menschheit. 2. Auflage. Berlin 1869. Bei Grieben.
49. Howard: The Quinology of the East Indian Plantations. With chemical and microscopical investigations. London 1869. Reeve & Comp.
50. Markham: The Cinchona species of New Granada, containing the botanical descriptions of the species examined by Mutis & Karsten. London 1867. Eyre & Spottiswoode.
51. Van Gorkom: Die Chinacultur auf Java. Aus dem Holländischen übersetzt von Hasskarl. Leipzig 1869. Bei Engelmann.
52. Wiesner: Die technisch verwendeten Gummiarten, Harze und Balsame. Ein Beitrag zur wissenschaftlichen Begründung der technischen Waarenkunde. Erlangen 1869. Bei Enke.
53. Forster: Compendium der Pharmacognosie für Thierärzte. Wien 1869. Bei Braumüller.
54. Müller: Die chemische Zusammensetzung der gebräuchlichsten Nahrungsmittel und Futterstoffe. 3. Auflage. Dresden 1869. Bei Schönfeld.
55. G. Langbein: Die Genussmittel. Leipzig & Heidelberg 1869. Bei Winter.
56. Ruchte: Repetitorium der Botanik. 24 Fragen aus der Botanik für Mediciner und Pharmaceuten. München 1869. Bei Lentner.
57. Bourgoin: Chimie organique. Des Alcalis organiques. Paris 1869. Chez De la Haye.
58. Pavia: Sur le principe amer du Buxus sempervirens. Recherches de Chimie pharmaceutique. Milano 1868.
59. Hager: Das Mikroscop und seine Anwendung. 3. Aufl. Berlin 1869. Bei Springer.
60. Hager: Vollständige Anleitung zur Fabrikation künstlicher Mineralwasser. 2. Aufl. Breslau 1869. Bei Günther.
61. Trommsdorff: Die Statistik des Wassers und der Gewässer. Anleitung zur maasanalytischen Bestimmung der organischen Stoffe und ihrer Zersetzungsproducte, so wie der mineralischen Bestandtheile in dem zu häuslichen und gewerblichen Zwecken dienenden Wasser. Erfurt 1869. Bei Neumann.
62. Reichardt: Grundlagen zur Beurtheilung des Trinkwassers, zugleich mit Berücksichtigung seiner Brauchbarkeit für gewerbliche Zwecke. Jena 1869. Bei C. Döbereiner.
63. Poleck: Beiträge zur Kenntniss der chemischen Veränderungen fliessender Gewässer. Breslau 1869. Bei Maruschke & Berendt.
64. Schellen: Die Spectralanalyse in ihrer Anwendung auf die Stoffe der Erde und die Natur der Himmelskörper. Braunschweig 1869. Bei Westermann.
65. Peckolt: Explicaçoes sobre a collecçao de Pharmacognosie e chimica organica etc., enviada à exposiçao nacional. Cantagallo.
66. Hilger: Ueber die Verbindungen des Jods mit den Pflanzen-Alcaloiden. Ein Beitrag zum Nachweis der Alcaloide. Würzburg 1869.
67. Liebreich: Das Chloralhydrat, ein neues Hypnoticum und Anästheticum und dessen Anwendung in der Medicin etc. Berlin 1869. Bei Müller.

68. Mayer: Untersuchungen über die alkoholische Gährung, den Stoffbedarf und den Stoffwechsel der Hefepflanze. Heidelberg 1869. Bei Winter.
69. Knop: Ueber die Bedeutung des Eisens, Chlors, Broms, Jods und Natrons als Pflanzen-Nährstoffe. 1869.
70. Schützenberger: Die Farbstoffe mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendung in der Färberei und Druckerei. Deutsche Uebersetzung von Schröder. Berlin 1869. Bei Gerschel.
71. Correspondenzblatt des ärztlichen und pharmaceutischen Kreis-Vereins im Königreich Sachsen. Bd. 6. Leipzig 1869. Bei Gräbner.
72. Hellmann: Die Pharmaceutische Post. Zeitschrift für die Gesammt-Interessen der Pharmacie. 2. Jahrgang. Wien 1869. Bei Klemm.
73. Krüger: Die Pharmaceutische Presse. Zeitung für practische Interessen mit Berücksichtigung der Technik, Industrie und Naturwissenschaften. 3. Jahrgang. Berlin 1869. Bei Conrad.
74. Bulletin de la Société du Puy-de-Dome. Journal de l'association pharmaceutique du centre. Clermon-Ferrand, Mont-Luis. 1re Année, July 1868.
75. Bouchardat: Annuaire de Thérapeutique, de Matière médicale de Pharmacie et de Toxicologie pour 1869. Paris. Chez G. Baillière.
76. Deherain: Annuaire scientifique. Les progrès des Sciences en 1869. 8. Année. Paris. Chez V. Masson.
77. Klinger: Pharmaceutischer Taschenkalender für 1870. 7. Jahrgang. Wien. Bei C. Fromme.
78. Büchting: Bibliotheca pharmaceutica oder Verzeichniss aller auf dem Gebiete der Pharmacie in den letzten 20 Jahren (1849—1868) im deutschen Buchhandel erschienenen Bücher und Zeitschriften. Nordhausen 1869. Bei Büchting.

Zu einer specielleren Beurtheilung sind mir die, in der hier für 1869 ausgewählten Literatur unter Nro. 2, 7, 36 und 46 aufgeführten Werke freundlichst mitgetheilt worden, und verfehle ich daher nicht, in der planmässigen Allgemeinheit und Kürze mich mit Vergnügen in folgender Weise darüber auszusprechen:

1. Der Commentar von Prof. Schneider und Dr. Vogl (Nro. 2) nimmt in der diesjährigen pharmaceutischen Literatur schon in so fern einen originellen und ehrenvollen Platz ein, als die Verfasser desselben nicht, wie bisher gewöhnlich, die erforderlichen wissenschaftlichen Erörterungen an die einzelnen von der neuen Oesterreichischen Pharmacopoe aufgenommenen Arzneimittel in alphabetischer Anordnung knüpften, sondern *einerseits* die in lateinischer Sprache verfasste Pharmacopoe einfach ins Deutsche übersetzten und die einzelnen Glieder nur mit kurzen, namentlich nachweisenden Bemerkungen begleiteten, woraus der dritte Band als Schluss des Commentars entsprungen ist, und *anderseits* jene Erörterungen zu zwei wissenschaftlichen Lehrbüchern, d. i. zu einer wahren *Pharmacognosie* und zu einer wahren *Pharmacie* bearbeitet haben, wovon jene der erste und diese der zweite Band des Commentars repräsentirt. Man kann daher diesen Commentar kaum als eine zweite Auflage des 1855 vom Prof. Schneider allein für die fünfte Ausgabe der Oesterreichischen Pharmacopoe in gewöhnlicher Art bearbeiteten Commentars, sondern um so viel mehr als ein ganz neues Werk ansehen, als der durch seine häufigen und in diesen Jahresberichten immer mitgetheilten mikroscopisch - pharmacognostischen Untersuchungen rühmlich bekannte Dr. Vogl in der Art als Mitarbeiter hinzugetreten ist, dass derselbe die Pharmacognosie verfasste und die Uebersetzung der Pharmacopoe besorgte, während Prof. Schneider die Pharmacie bearbeitete, jeder der beiden Herren also für sich in seinem speciellen Fache und beide nach neu gewählten Plänen dabei thätig waren.

Bei dieser neuen Organisation ist es auch möglich geworden, die Erörterungen auf noch viele andere, von der betreffenden Pharmacopoe nicht aufge-

nommene, aber sowohl im Gesammt-Oesterreich als auch in anderen Ländern sonst noch von Aerzten und vom Volk verlangte Mittel auszudehnen und eben dadurch dem Commentar eine allgemeine Brauchbarkeit zu ertheilen.

Die *Pharmacognosie* zerfällt in die 3 gewöhnlichen Theile des Pflanzenreichs, Thierreichs und Mineralreichs. Der erste und selbstverständlich umfangreichste, bis zu S. 460 reichende Abschnitt beginnt mit einem allgemeinen Theil, worin eine schön und klar abgefasste mikroscopische Untersuchungsmethode vorgetragen wird und darauf noch Einsammlung, Trocknung und Aufbewahrung der Vegetabilien besprochen werden. Der darauf folgende zweite Theil handelt die officinellen Pflanzen und Theile derselben in sehr zahlreichen Classen, Ordnungen und Gruppen ab, welche in einer zum Theil dem Verf. eigenthümlichen Weise vielmehr auf die botanische und mikroscopische, als auf die chemische und pharmacologische Bedeutung derselben gegründet worden sind. Vom rein wissenschaftlichen Standpunkte aus kann gegen eine solche stets weiter getriebene Subdivision zu immer zahlreicher und dadurch eo ipso auch kleiner werdenden Gruppen allerdings nichts Erhebliches eingewandt werden, wenn nur die specielle Abhandlung der einzelnen Glieder befriedigt (worüber Ref. sich weiter unten im Allgemeinen aussprechen wird), aber in Rücksicht auf den eigentlichen practischen Zweck einer Pharmacognosie kann ich mich vielleicht niemals damit befreunden und hier nur auf Gründe verweisen, womit ich diese Ansicht im Jahresberichte für 1867 S. 4 ausführlicher motivirt habe. — In die beiden übrigen mit S. 457 beginnenden und mit S. 472 schliessenden Abschnitte sind nur Cantharides, Formicae, Coccionella, Hirudines, Ychthyocolla, Conchae, Spongia, Os Sepiae, Mel, Saccharum Lactis, Moschus, Castoreum. Hyraceum, Cera, Cetaceum und Oleum jecoris Gadi aus dem *Thierreiche* und Manganum hyperoxydatum nativum, Creta alba, Lapis calaminaris, Graphites, Bolus, Lapis Pumicis, Succinum und Petroleum aus dem *Mineralreiche* aufgenommen worden.

Die *Pharmacie* zerfällt in einen allgemeinen und in einen speciellen Theil. In dem allgemeinen Theile S. 1—99 werden zunächst die physikalisch-chemischen Operationen und die wichtigsten Fundamentalsätze der theoretischen Chemie unter angemessener Berücksichtigung der sogenannten modernen chemischen Ansichten, und darauf im zweiten speciellen Theile S. 100—574 die officinellen chemischen und galenischen Präparate in einer Reihe von gewiss sehr zweckmässig gewählten Gruppen mit darin alphabetisch angeordneten Gliedern vortrefflich abgehandelt, und am Schluss sind noch die von der Oesterreichischen Pharmacopoe geforderten Reagentien und dazu nöthigen Utensilien besprochen worden.

Meiner Ansicht nach haben beide Herren endlich auch in specieller Beziehung ihre Arbeiten so befriedigend und erfolgreich ausgeführt, dass der ganze Commentar keiner besonderen Empfehlung bedarf, sondern dass sich derselbe selbst schon nicht allein allgemein in der ganzen Oesterreichischen Monarchie, sondern auch über die Grenzen derselben hinaus einen Weg bahnen wird. Der Text darin ist fliessend, bündig und klar, überall auch da, wo es nöthig und wünschenswerth erschien, durch treffliche Holzschnitte, deren die Pharmacognosie 84 und die Pharmacie 16 aufzuweisen hat, noch versinnlicht. — Druck und Papier sehr lobenswerth.

2. Die *Pharmacopoea suecica* (Nro. 7) hat Ref. mit besonderem Vergnügen entgegengenommen und eingesehen, weil sie ein ungewöhnlich nettes, leicht zu handhabendes und 275 Seiten umfassendes Buch in Klein-Octav betrifft und darum doch alles darbietet, was man gegenwärtig von einer Pharmacopoe als Gesetzbuch zu fordern berechtigt ist, dagegen ausschliesst, was wissenschaftlichen Lehrbüchern zweckmässig überlassen bleiben muss. Dadurch und in Folge des öconomischen Drucks ist es möglich geworden, eine so grosse Anzahl von Heilmitteln darin aufzunehmen, wie man sie beim ersten Anblick des Buchs nicht erwartet, und welche den Bedürfnissen in Schweden, so weit ich sie zu übersehen vermag, gewiss vollkommen entspricht. Die Pharmacopoe ist in lateinischer Sprache verfasst und dadurch allen Völkern zugänglich gemacht, führt die Arzneimittel in alphabetischer Ordnung auf, fügt den zweckmässigen lateinischen Namen auch die schwedischen Na-

men hinzu, und fordert auch in Schweden den Gebrauch des französischen Grammengewichts.

Diese Pharmacopoe ist offenbar so zeitgemäss und vortrefflich bearbeitet, dass man sie als ein Muster aufstellen kann, welches den Verfassern derselben zur grossen Ehre gereicht. — Druck und Papier vorzüglich schön.

3. Das Werk vom Prof. Schroff (Nro. 36) hat in der jetzt vorliegenden zweiten Auflage keine Veränderung seiner Form und Verfassungsweise erfahren, aber dafür eine gründliche und zeitgemässe Revision und Incorporirung aller der seit der ersten Auflage (1853) auf dem Gebiete der Pharmacognosie gemachten vielseitigen und namentlich auch mikroscopischen Entdeckungen und Berichtigungen, somit auch der so werthvollen Resultate seiner eigenen ausgezeichneten pharmacognostisch-pharmacologischen Forschungen, welche namentlich die Artikel Veratrum, Helleborus, Aconitum, Atropa und Conium betreffen, und worüber in den vorhergehenden Jahresberichten immer ausführlich referirt worden ist.

Das Buch war ursprünglich aus dem gefühlten Bedürfniss entsprungen, einen Leitfaden für die Vorlesungen über Pharmacognosie nach dem von dem Verfasser dazu gewählten Plane zu haben, und gleichwie die erste Ausgabe desselben insbesondere die Forderungen der Oesterreichischen Pharmacopoe von 1855 berücksichtigte, ist auch bei dieser zweiten Auflage den Bestimmungen der neuen Oesterreichischen Pharmacopoe von 1869 entsprochen worden, aber nicht einseitig auf sie allein beschränkt, sondern auch über die Grenzen derselben in so weit hinaus, dass das Werk auch für Apotheker und Aerzte aller Länder eine allgemeine wissenschaftliche Bedeutung hat.

Für die Bearbeitung dieses Werks hat der Verfasser die natürlichen Systeme von Endlicher in der Pharmacognosie des Pflanzenreichs und von Cuvier in der Pharmacognosie des Thierreichs zu Grunde gelegt, nach denselben die officinellen Pflanzen und Thiere vorgeführt, und sie oder, wie meist, die davon gebräuchlichen Theile in allen pharmacognostischen Beziehungen zeitgemäss vortrefflich abgehandelt. Nach des Ref. Ansicht ist ein solcher Plan zur Erfüllung der Zwecke, für welche eine Pharmacognosie überhaupt nur existirt, der alleinig richtige, und da ich diese Ansicht schon einmal im Jahresberichte für 1867 S. 4 speciell motivirt habe, so kann ich hier ganz einfach darauf hinweisen. Und dass er der alleinig richtige Weg ist, zeigen gerade in diesem Werke von Schroff die pharmacologischen Bemerkungen, womit Derselbe die rein pharmacognostischen Erörterungen der meisten Arzneimittel als Uebergänge zur eigentlichen Pharmacologie beschliesst. — Druck und Papier dieses Buchs sind vorzüglich schön zu nennen.

4. Das Werk von Prof. A. Husemann und Dr. Th. Husemann (Nr. 46) ist eine eben so originelle wie angenehme Erscheinung, indem noch kein anderes den Pflanzenstoffen ausschliesslich gewidmetes Buch existirt, worin die sämmtlichen bis jetzt bekannt gewordenen Producte des Pflanzenlebens nach einer musterhaft verfassten Einleitung über ihre Erzeugung in allen den Beziehungen, welche der Titel des Werks ausdrückt, so ausführlich und gründlich abgehandelt werden, und worin sowohl die Literatur darüber, als auch die Geschichte derselben so vollständig gesammelt vorliegt, wie gerade in diesem Werke, und wird daher Jeder dasselbe mit Freude begrüssen und dankbar aufnehmen, der *Chemiker*, weil er daraus in einfachster und müheloser Art erfahren kann, welche Pflanzenstoffe bereits bekannt sind, was darüber ermittelt vorliegt und zu erforschen noch übrig geblieben ist, wenn er etwa eine auf sie gerichtete Untersuchung zu unternehmen beabsichtigt, und *Apotheker*, *Aerzte* und *Pharmacologen*, weil sie darin alles vortrefflich bearbeitet antreffen, was ihr Beruf davon beansprucht.

Die Pflanzenstoffe sind darin in *reine Verbindungen* und in *Gemenge* eingetheilt und in beiden Abtheilungen wiederum zu 3 Gruppen abgegliedert, die ersteren zu *Pflanzenbasen*, *Pflanzensäuren* und *indifferenten Stoffen* und die letztern zu *ätherischen Oelen*, *Harzen* und *Fetten*, und zwar in allen diesen Gruppen sehr zweckmässig und wissenschaftlich angeordnet, indem z. B. die Pflanzenbasen nach den natürlichen Pflanzenfamilien, worin sie vorkommen, abgehandelt werden. — Druck und Papier des Buchs höchst rühmlich.

I. Pharmacognosie.

a. Pharmacognosie des Pflanzenreichs.

1. Allgemeine pharmacognostische Verhältnisse.

Pflanzenernährung und *Pflanzenkrankheit*. Hierüber hat Daubrawa (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins VII, 465—471) eine zum Theil auf eigne Versuche gegründete und ganz interessante Abhandlung verfasst und mitgetheilt, auf welche ich, da sie keinen kurzen Auszug gestattet und eigentlich nicht hierher gehört, aber doch manche Leser interessiren dürfte, aufmerksam machen zu sollen glaube.

Trocknen der Vegetabilien. An die in den Jahresberichten für 1863 S. 3 und für 1867 S. 8 beim Trocknen vegetabilischer Substanzen mitgetheilten Erfahrungen von Gaedecke und von Reischauer schliessen sich viel weiter gehende, aufklärendere und eben dadurch sehr wichtige und beachtenswerthe Resultate, welche Schoonbroodt durch eben so zahlreiche als mühevolle Versuche über den Einfluss des Trocknens auf die wirksamen Bestandtheile in 29 der wichtigsten Arzneipflanzen und Theilen derselben erzielt hat. Die Abhandlung darüber ist von der „Société royale d. Sciences médicales et naturelles de Bruxelles" mit einer goldenen Medaille remunerirt, nach seinem schon am 1. Dec. 1866 erfolgten Tode im „Journ. de Médic. de Bruxelles XLV, 162—558 und XLVI, 62" abgedruckt und daraus in deutscher Uebersetzung von Wittstein in seiner „Vierteljahresschrift XVIII, 73—109" mitgetheilt worden. Sie ist jedoch so umfangreich, dass ich hier nur die wesentlichsten Momente aus der Untersuchungs-Methode und aus den speciellen Ergebnissen, so wie die allgemeinen Resultate, welche Schoonbroodt darüber am Schluss formulirt, hervorheben kann.

Schoonbroodt verwandte dazu so weit wie möglich nur wildwachsende, gesunde und kräftig ausgebildete Pflanzen, theilte die davon sorgfältig eingesammelte Portion in zwei gleiche Theile, und unterzog den *einen* davon sogleich frisch, den *anderen* dagegen erst nach dem Trocknen und Pulverisiren der vergleichenden

Prüfung, durch welche er für seinen Zweck einen sicher aufklärenden Erfolg zu erzielen annahm. Das Trocknen, wobei bekanntlich Wurzeln, Stengel und Rinden im Durchschnitt 2/3, dagegen Blätter und Blüthen 3/4 ihres Gewichts an Wasser verlieren, geschah bei gewöhnlicher Temperatur oder, wenn es erforderlich schien, in einer zweckmässigen künstlichen Wärme (offenbar um der schon von Gaedecke nachgewiesenen sehr wesentlichen Veränderung der Bestandtheile beim langsamen Trocknen vorzubeugen). Die vergleichende Prüfung begann Schoonbroodt dann mit dem Extrahiren derselben durch 95 volumprocentigen Alkohol, den er in dieser Stärke wählte, weil derselbe dann mit dem Wasser der frischen Vegetabilien annähernd einen Spiritus Vini rectificatus hervorbringt, wie er als ein allgemeines Lösungsmittel für die wirksamen Bestandtheile der Pflanzen anerkannt und daher auch von Pharmacopoeen zur Bereitung der meisten Tincturen vorgeschrieben worden ist. Den Alkohol wählte Schoonbroodt zum Ausziehen, weil mit ihm dabei keine solche Veränderungen der auszuziehenden Stoffe vorgehen können, wie sie beim Extrahiren mit Wasser bekannt sind. Um endlich die Beurtheilung der Auszüge etc. einfach auf gleiche Gewichtsverhältnisse basiren zu können, liess er den getrockneten und pulverisirten Portionen vor der Behandlung mit dem 95procentigen Alkohol erst wieder so viel Wasser einsaugen, als sie durch das Trocknen verloren hatten, und bereitete erst dann daraus gleichwie daneben aus den frischen Portionen eine Quantität von Tinctur, die dem Gewicht der angewandten frischen Portionen gleich kam. Die *frischen* Proben wurden 2 Mal nach einander mit dem 95procentigen Alkohol verschlossen 24 Stunden lang maceriren gelassen, dann abgepresst, beide Auszüge vermischt und filtrirt; die getrockneten und durch Einsaugen von Wasser wieder auf ihr ursprüngliches Gewicht gebrachten Proben wurden dagegen in einem Verdrängungs-Apparat mit dem 95procentigen Alkohol deplacirend behandelt. Von den Tincturen wurde, nach Auffassung ihrer physikalischen Eigenschaften, der Alkohol abdestillirt, die in der rückständigen nun wässrigen Flüssigkeit ausgeschiedenen Körper abfiltrirt und das Filtrat zur Trockne verdunstet.

Auf diese Weise bekam Schoonbroodt von je einem der 29 Vegetabilien 2 Mal *vier* einander entsprechende Derivate (4 aus den frischen und 4 aus den getrockneten Portionen), nämlich 1) eine Tinctur, 2) den davon abdestillirten Alkohol und aus der dabei zurückbleibenden wässrigen Flüssigkeit 3) die darin ausgeschiedenen und daher in Wasser nicht löslichen Körper, deren Gemisch ich im Folgenden Absatz nennen werde, und 4) das durch Verdunsten des Filtrats erhaltene trockne Gemisch der in Wasser löslichen Bestandtheile, welches ich im Folgenden mit Extract bezeichnen will. Durch Vergleichung der physikalischen Attribute und, wo es nöthig schien, durch weitere chemische Prüfungen dieser Derivate aus dem frischen und trocknen Material von einerlei Pflanze suchte Schoonbroodt endlich die Verände-

rungen zu erfahren, welche die Bestandtheile darin beim Trocknen erleiden, und lasse ich die speciellen Ergebnisse dieser Vergleichung hier nun folgen. — Von

1. *Atropa Belladonna* gaben die *frischen* im Juny gesammelten Blätter eine dunkelgrüne und ekelhaft bitter schmeckende Tinctur und diese wiederum einen neutralen, fast geruch- und geschmacklosen abdestillirten Alkohol, einen schwarzgrünen, in Aether völlig löslichen, geruch- und geschmacklosen, aus Chlorophyll und Spuren von Fett bestehenden Absatz und ein dunkelbraunes, fast schwarzes, intensiv und ekelhaft bitter schmeckendes Extract, woraus durch eine geeignete Behandlung so viel reines und in seideglänzenden Nadeln krystallisirtes *Atropin* isolirt werden konnte, dass es für die frischen Blätter berechnet 0,212 Procent betrug. — Die *getrockneten* etc. Blätter lieferten dagegen eine bräunlich gelbe und bitter schmeckende Tinctur und diese wiederum einen geruch- und geschmacklosen abdestillirten Alkohol, einen braunen, geruchlosen, fade schmeckenden, harzigen und in Aether löslichen Absatz, der halb so viel betrug, wie das Extract, welches schwärzlich war, bitter und schwach süsslich schmeckte, und woraus nur noch wenig Atropin krystallisirt erhalten werden konnte, indem dasselbe darin meist amorph und verharzt angetroffen wurde. — Von

2. *Hyoscyamus niger* lieferten die *frischen* im Juny gesammelten Blätter eine dunkelgrüne, virös riechende und ekelhaft scharf schmeckende Tinctur und diese wiederum einen neutral reagirenden und fast geschmacklosen, aber schwach virös riechenden Alkohol, einen dunkelgrünen, fettig aussehenden, aus Chlorophyll und Fett bestehenden, virös riechenden, fade und ekelhaft schmeckenden und in Aether völlig löslichen Absatz, der im Gewicht fast eben so viel betrug, wie das Extract, aus welchem letzteren so viel *Hyoscyamin* in feinen, farblosen und glänzenden Nadeln gewonnen werden konnte, dass es 0,164 Procent von den frischen Blättern ausmachte. — Die getrockneten etc. Blätter gaben dagegen eine dunkelbraune, geruchlose, bitter und ein wenig scharf schmeckende Tinctur und diese wiederum einen geruch- und geschmacklosen abdestillirten Alkohol, einen schwarzen pechartigen, fast geschmacklosen, schwach virös riechenden und in Aether löslichen Absatz und ein braunes, geruchloses, aber bitter schmeckendes Extract, worin nur ein höchst geringer Rest von dem Hyoscyamin durch eine kaum noch bemerkbare alkalische Reaction zu erkennen war, während dasselbe sich bei dem Trocknen der Blätter darin verharzt hatte. — Von

3. *Datura Stramonium* gab das aus Blättern, Blüthen und unreifen Früchten bestehende *frische* Kraut eine dunkelgrüne, scharf und bitter schmeckende Tinctur und diese wiederum einen schwach virös riechenden und schwach ekelhaft schmeckenden abdestillirten Alkohol, einen fast geschmacklosen, virös riechenden, schwärzlichen aus Chlorophyll, Harz und Fett bestehenden Absatz und ein im Gewicht 3 Mal mehr wie der Absatz betragendes hellbraunes, bitter und schwach scharf schmeckendes Extract, woraus

so viel *Daturin* in schönen farblosen Krystallen abgeschieden werden konnte, dass es 0,26 Procent von dem frischen Kraut betrug, während dagegen das *getrochnete* etc. Kraut eine braune und bitter schmeckende Tinctur lieferte, diese wiederum einen geruch- und geschmacklosen abdestillirten Alkohol, einen schwarzen, harzigen, fast geruch- und geschmacklosen Absatz und ein im Gewicht ebenfalls 3 Mal mehr wie der Absatz betragendes, bräunliches, bitter schmeckendes Extract, woraus allerdings noch, aber viel schwieriger, krystallisirtes Daturin zu erzielen war. — Von

4. *Solanum Dulcamara* lieferten *frische* im September gesammelte und halb verholzte Stengel eine schwach grünlichgelb gefärbte, widrig riechende, süslich und schwach bitter schmeckende Tinctur und diese wiederum einen widrig riechenden, fade und ekelhaft schmeckenden abdestillirten Alkohol, einen dunkelgrünen, pechartigen, fade schmeckenden und schwach ekelhaft riechenden Absatz und ein grünlich braunes, bitter und schwach scharf schmeckendes Extract, woraus *Solanin* in dünnen perlmutterglänzenden Prismen zu isoliren war, und worin Schoonbroodt auch dem *Pikroglycion* von Pfaff als ein mit Zucker gepaartes Solanin wieder auf die Spur gekommen zu seyn glaubt. Dieselben Stengel gaben nach dem *Trocknen* etc. ungefähr dieselben Resultate, nur fehlte in dem abdestillirten Alkohol der flüchtige und widrig riechende Stoff. — Von

5. *Colchicum autumnale* gab der *frische* im November gesammelte Bulbus eine gelbliche, süss und brennend schmeckende Tinctur und diese wiederum einen zwar geruchlosen aber etwas scharf schmeckenden und sauer reagirenden destillirten Alkohol, einen grünlichen, salbenartigen, schwach benzoëartig riechenden Absatz und ein orangegelbes Extract, woraus so viel *Colchicin* in farblosen und schwach alkalisch reagirenden Nadeln zu erhalten war, dass es 0,26 Procent von dem frischen Bulbus ausmachte. — Der *getrocknete* etc. Bulbus lieferte dagegen eine dunkler gelbe und mehr bitter als scharf schmeckende Tinctur und diese wiederum einen neutralen, geruch- und geschmacklosen abdestillirten Alkohol, einen grünlichen, salbenartigen und benzoëartig riechenden Absatz und ein bräunliches Extract, woraus nur ein wohl farbloses, aber neutrales und amorphes Colchicin zu erzielen war. — Von

6. *Aconitum Napellus* gaben die *frischen* am Ende Juny von cultivirten Pflanzen gesammelten Blätter eine dunkelgrüne, bitter und hintenach scharf schmeckende Tinctur und diese wiederum a) einen abdestillirten Alkohol, der zwar geruchlos war, aber brennend schmeckte, auf salpetersaures Silber, Platinchlorid und Goldchlorid reducirend wirkte, nach dem Versetzen mit etwas Kali beim langsamen Verdunsten perlmutterartige und sehr scharf schmeckende Krystallflitter ausschied, und welcher daher eine scharfe flüchtige Säure oder wahrscheinlicher einen Aldehyd enthielt; b) einen dunkelgrünen, ölig flüssigen, virös riechenden, schwach scharf und bitter schmeckenden Absatz und ein Extract, woraus auf

frische Blätter berechnet 0,12 Procent farbloser feiner Prismen und 0,12 Proc. eines gelblichen, öligen und stark alkalisch reagirenden Liquidums erhalten wurden, wovon Schoonbroodt die ersteren für *Aconellin* und das letztere für wahres Aconitin zu erklären geneigt ist (vrgl. jedoch: Jahresb. für 1864 S. 87 und für 1868 S. 90). Die *getrockneten* etc. Blätter lieferten dagegen eine braune, scharf und bitter schmeckende Tinctur und diese wiederum einen neutralen, geruch- und geschmacklosen und auf die Salze von Silber, Gold und Platin nicht reducirend wirkenden Alkohol, einen schwärzlichen, trocknen, schuppigen, schwach scharf schmeckenden und schwach sauer reagirenden Absatz und ein Extract, woraus nur eine amorphe, harzige und nichts Krystallinisches liefernde Masse isolirt werden konnte, die Schoonbroodt als ein Verwandlungsproduct des erwähnten ölig flüssigen wahren Aconitins ansehen zu müssen glaubt. — Von

7. *Pulsatilla pratensis* (Anemone Pulsatilla) lieferte das *frische* am Ende April beim Beginn des Blühens von angebauten Pflanzen gesammelte Kraut eine grünlich braune, geruchlose, langsam einen scharfen und brennenden Geschmack entwickelnde Tinctur und diese wiederum a) einen geruchlosen, scharf schmeckenden und schwach sauer reagirenden Alkohol, der die Chlorete von Gold und Platin reducirte, und woraus mit Kali etc. krystallinische Flitter von *Anemonin* hergestellt werden konnten, von dem Schoonbroodt eine nahe Beziehung zu dem flüchtigen Stoff im Aconitum vermuthet; b) ein dickes grünliches, geruchloses, süss schmeckendes fettes Oel als Absatz und c) ein hellbraunes, geruchloses, sehr scharf und ätzend schmeckendes Extract, welches beim Vermischen mit Kalkmilch goldgelb wurde, dabei einen höchst betäubenden und Kopfweh bewirkenden Geruch entwickelte, und nach weiteren Prüfungen eine unkrystallisirbare organische Base etc. zu enthalten schien. — Das *getrocknete* etc. Kraut gab dagegen eine bräunliche, bitter und ein wenig scharf schmeckende Tinctur und diese wiederum einen neutralen, geruch- und fast geschmacklosen, auf die Chlorete von Gold und Platin nicht reducirend wirkenden, und mit Kali etc kein Anemonin liefernden Alkohol, einen trocknen harzigen Absatz und ein braunes Extract, welches sich gegen Kalkmilch etc. ganz anders und überhaupt so verhielt, dass man die wirksamen Bestandtheile der Pulsatilla als vollständig darin verschwunden annehmen kann (s. weiter unten „Rhus Toxicodendron"). — Von

8. *Chelidonium majus* gab die *frische* ganze im July gesammelte Pflanze eine dunkelrothe, scharf und bitter schmeckende Tinctur und dieselbe wiederum einen neutralen, geschmacklosen, schwach unangenehm riechenden und auf Gold- und Platinsalze nicht reducirend wirkenden Alkohol, einen braunen, harzigen und etwas scharf schmeckenden Absatz und ein orangegelbes, geruchloses, scharf und bitter schmeckendes Extract, woraus auf das frische Kraut berechnet 0,24 Procent *Chelidonin* in feinen farblosen Nadeln und 0,96 Procent *Chelerythrin* in gelben Körnchen

erhalten wurden. — Das *getrocknete* etc. Kraut lieferte dagegen eine braune, bitter, aber nicht scharf schmeckende Tinctur und diese wiederum einen geruch- und geschmacklosen Alkohol, einen braunen, harzigen, geschmacklosen Absatz und ein Extract, woraus nur noch Chelidonin zu isoliren war, während sich das Chelerythrin in eine andere Substanz verwandelt hatte. — Von

9. ***Mercurialis annua*** gab das ***frische*** im September gesammelte Kraut eine dunkel grünlichbraune, ekelhaft riechende, bitter und ekelhaft schmeckende Tinctur und diese wiederum einen neutralen, fade schmeckenden, aber ekelhaft riechenden und auf die Salze von Silber, Gold und Platin reducirend wirkenden Alkohol, der mit Kali versetzt und verdunstet ein widrig riechendes und fade schmeckendes Oel zurückliess, einen grünen, butterartig weichen und widrig riechenden Absatz und ein Extract, woraus mit Kalkmilch etc. eine gelbliche, bitter schmeckende, fettig anzufühlende, amorphe, schwach alkalisch reagirende aber mit Säuren keine Salze bildende Materie erhalten wurde. — Das *getrocknete* etc. Kraut lieferte dagegen eine braune und schwach bitter schmeckende Tinctur und diese wiederum einen neutralen, geruch- und geschmacklosen und auf die Salze von Silber, Gold und Platin nicht reducirend wirkenden Alkohol, einen trocknen, schwarzen, geruch- und geschmacklosen Absatz und ein dunkel weinrothes Extract, woraus Schoonbroodt mit Kalkmilch etc. braune, durch Säuren weinroth und durch Alkalien grün werdende und schwach bitter schmeckende Schuppen isolirte, worin er ein einem Bestandtheil der Kreuzdornbeeren (s. weiter unten) ähnliches Product zu erkennen glaubt. — Von Reichardt's Mercurialin (Jahresb. für 1868 S. 129) scheint er noch keine Kunde gehabt zu haben. — Von

10. ***Nicotiana Tabacum*** lieferten die ***frischen*** im July gesammelten Blätter eine dunkelgrüne, scharf und bitter schmeckende Tinctur und diese wiederum einen neutralen, schwach riechenden, aber geschmacklosen und auf die Salze von Gold und Platin nicht reducirend wirkenden Alkohol, einen aus Fett, Chlorophyll und einer gelben körnigen Materie gemengten Absatz und ein Extract, woraus auf die frischen Blätter berechnet 0,8 Procent reines *Nikotin* erhalten werden konnten. — Die *getrockneten* etc. Blätter dagegen gaben eine braune, bitter und nur wenig scharf schmeckende Tinctur und diese wiederum einen braunen extractförmigen Absatz und ein Extract, woraus nur noch halb so viel Nikotin zu erzielen war, wie aus den frischen Blättern. — Von

11. ***Conium maculatum*** gaben die ***frischen*** im Mai gesammelten Blätter eine schön grüne, widrig riechende und sehr scharf schmeckende Tinctur und diese wiederum einen geschmacklosen, schwach narkotisch riechenden, neutralen und Platinchlorid nicht reducirenden Alkohol, einen ölig flüssigen, schön grünen, virös riechenden, fade und widrig schmeckenden Absatz und ein hellbraunes Extract, woraus für das frische Kraut berechnet 0,14 Proc. reines *Coniin* isolirt werden konnten. — Das *getrocknete* etc.

Kraut lieferte dagegen eine hellbraune und viel weniger scharf schmeckende Tinctur und diese wiederum einen geschmacklosen und fast geruchlosen Alkohol, einen trocknen, harzigen, geruch- und geschmacklosen, schwarzen Absatz und ein bräunliches Extract, woraus nur noch 0,04 Proc. Coniin abzuscheiden waren, indem der grössere Theil desselben auch in dem Kraut während des Trocknens die bekannte rasche Verharzung erfahren hatte. — Von

12. *Digitalis purpurea* lieferten die *frischen* beim Beginn des Blühens gesammelten Stengelblätter eine dunkelgrüne, bitter und schwach scharf schmeckende Tinctur und diese wiederum a) einen unangenehm riechenden und schmeckenden, neutralen, aber Silber-, Gold- und Platinsalze rasch reducirenden Alkohol, b) einen grünlichen, schmierigen, virös riechenden und wenig scharf schmeckenden Absatz, woraus weissliche, schmelzbare, schwach scharf schmeckende, in Kalilauge lösliche, aber in verdünnten Säuren unlösliche Körner (eine starre fette Säure?) erhalten wurden, und c) ein grünlich hellgelbes, sehr bitter, aber nicht scharf schmeckendes Extract, woraus neben anderen Stoffen anscheinend auch, auf die frischen Blätter berechnet, 0,24 Procent eines unreinen *Digitalins* abgeschieden werden konnten. — Das *getrocknete* etc. Kraut gab dagegen eine dunkelbraune und bitter, aber weniger scharf schmeckende Tinctur und diese wiederum einen geruch- und geschmacklosen, die Salze von Silber; Gold und Platin nicht reducirenden Alkohol, einen trocknen, schwarzen, harzigen, fast geschmacklosen Absatz und ein bitter schmeckendes, dunkler braunes Extract, welches anscheinend weniger und schwieriger abscheidbares Digitalin auswies. — Von

13. *Menyanthes trifoliata* gaben die *frischen* im August gesammelten Blätter eine schön grüne und sehr bitter schmeckende Tinctur und diese wiederum einen geringen, grünlich schwarzen, pechartigen und fast geschmacklosen Absatz und ein in Aether-Weingeist völlig lösliches Extract, woraus auf die frischen Blätter berechnet 0,18 Procent krystallisirtes *Menyanthin* abgeschieden wurden. — Die *getrockneten* etc. Blätter lieferten ungefähr dieselben Resultate, nur konnte daraus das Menyanthin nicht mehr krystallisirt erhalten werden (vrgl. jedoch „Jahresb. für 1865 S. 34). — Von

14. *Marrubium vulgare* lieferten die *frischen* am Ende Juny gesammelten Blätter und Spitzen eine dunkelgrüne, bitter und aromatisch schmeckende Tinctur und diese wiederum einen aromatisch riechenden und erwärmend schmeckenden Alkohol, einen tief grünen, dicklichen, erwärmend und etwas scharf schmeckenden Absatz und ein gelbes mit weissen Nadeln durchsetztes, sehr bitter aber nicht scharf schmeckendes Extract, woraus Aether nur die Nadeln auszog, welche *Marrubiin* waren, dessen auf das frische Kraut berechnete Menge 0,28 Procent betrug (Jahresb. für 1862 S. 28). — Das *getrocknete* etc. Kraut gab eine eben so bitter, aber weniger aromatisch schmeckende Tinctur und diese wiederum einen wenig aromatischen Alkohol, einen steifen und schwärzlich

grünen Absatz und ein dunkler gefärbtes Extract, woraus viel schwieriger nur halb so viel Marrubiin zu gewinnen war. — Von

15. *Artemisia Absinthium* gaben die *frischen* im July von cultivirten Pflanzen gesammelten Blätter und Spitzen eine schön grüne, sehr bitter und aromatisch schmeckende Tinctur und diese wiederum einen stark riechenden und sehr erwärmend schmeckenden Alkohol, ein dunkelgrünes Gemenge von Fett, Chlorophyll und Harz als Absatz, woraus Aether einen Theil des Absinthins der Pflanze in gelben Körnern ungelöst zurückliess, und ein Extract, woraus der übrige Theil des Absinthins nicht deutlich krystallisirt erhalten wurde. — Das *getrocknete* etc. Kraut gab weniger aromatische Derivate, und konnte das Absinthin nur extractförmig daraus gewonnen werden. — Von

16. *Artemisia vulgaris* lieferten die *frischen* am Ende Juny gesammelten Blätter und Spitzen ähnliche Resultate, wie die von Artemisia Absinthium. — Von

17. *Tanacetum vulgare* gaben die *frischen* am Ende July gesammelten Blüthen eine grünlich gelbe, sehr stark riechende und erwärmend schmeckende Tinctur und diese wiederum einen stark riechenden und erwärmend schmeckenden Alkohol, einen weichen, stark und erwärmend schmeckenden Absatz und nur so wenig Extract, dass Schoonbroodt es vernachlässigen zu können glaubte. Aus dem *Absatz* bekam er dagegen einen dem Absinthin analogen, bitter und scharf schmeckenden Körper in gelben Blättchen. — Die *getrockneten* etc. Blüthen lieferten dagegen eine hellgelbe, widriger aber weniger aromatisch schmeckende Tinctur und diese wiederum einen schwächer riechenden und schmeckenden Alkohol, einen den Bitterstoff verändert enthaltenden Absatz und ein nur aus amorphem und strenge schmeckenden Gerbstoff bestehendes Extract. — Von

18. *Secale cornutum* wurde eine Portion im July gesammelt, in mässiger Wärme getrocknet, gepulvert und in 2 gleiche Theile getheilt, um den einen Theil mit 89procentigem Alkohol bis zur völligen Anfüllung des verschlossenen Gefässes übergossen und den anderen Theil daneben in einer Pappschachtel an einerlei Ort aufzubewahren, und um nach 10 Monaten beide Theile vergleichend zu untersuchen, wozu er nun die in der Pappschachtel so lange im Verkehr mit der Luft gewesene Portion ebenfalls mit derselben Menge von 89procentigem Alkohol übergoss und damit 15 Tage lang maceriren liess. Dann brachte er beide Portionen neben einander in Verdrängungs-Apparate und liess bis zur Erschöpfung gleich starken Alkohol deplacirend durchgehen. Bei der weiteren vergleichenden Prüfung beider Tincturen hat Schoonbroodt daraus *fettes Oel*, *Cholesterin*, das von mir aufgestellte *Ergotin*, das von Bonjean aufgestellte *Ergotin* in gelben nadelförmigen Krystallen, den von mir entdeckten *Mutterkornzucker* (Mykose) und *Milchsäure* abgeschieden erhalten, aber aus der speciellen Beschreibung der Versuche dazu ist nicht klar einzusehen, wodurch sich das im Verkehr mit der Luft verwahrte Mutterkornpulver von dem durch

Alkohol davon abgeschlossenen Pulver unterscheidet, und höchstens könnte man daraus anführen, dass das letztere ein dünneres, orangegelbes fettes Oel lieferte, während das erstere ein orangerothes Oel gab, und dass der Milchsäure aus dem letzteren weniger von einer rosenrothen Materie, welche Schoonbroodt als ein Verwandlungsproduct von dem Bonjean'schen Ergotin anzusehen geneigt ist, anhing als wie der aus dem ersteren (das erwähnte Cholesterin dürfte das von mir angegebene Cerin betreffen, wogegen mir das Ergotin von Bonjean, von dem er aus dem unter Alkohol verwahrten Pulver 0,25 und aus dem anderen nur 0,2 Procent in gelben Nadeln krystallisirt erhalten zu haben angibt, noch ein problematischer Körper zu seyn scheint). — Von

19. *Rhus Toxicodendron* (radicans) lieferten die *frischen* im July gesammelten Blätter eine dunkelgrüne, fast schwarze Tinctur und diese wiederum a) einen schwach und an Leberthran erinnernd riechenden, schwach sauer reagirenden und in der Wärme die Salze von Silber, Gold und Platin reducirenden Alkohol, welcher mit Kali etc. eine weisse, körnige, schmelzbare, flüchtige, wie ranziger Leberthran riechende und scharf schmeckende Substanz gab; b) einen trocknen, dunkelbraunen, fast schwarzen Absatz, woraus ein in gelblichen Körnern krystallisirender Körper erhalten wurde, und c) ein bräunliches Extract, worin keine bestimmten Stoffe gefunden wurden. — Die *getrockneten* etc. Blätter gaben dagegen eine sehr dunkelbraune Tinctur und diese wiederum einen geruchlosen, neutralen und die Salze von Silber, Gold und Platin nicht reducirenden Alkohol, einen schwarzen, harzigen, trocknen, in Aether löslichen und schwach sauer reagirenden Absatz, und ein sich wie ein extractives Gemenge von Gerbstoff und Zucker verhaltendes Extract. — Von

20. *Ruta graveolens* gaben die *frischen* im July gesammelten Blätter eine schön grüne, stark riechende und schmeckende Tinctur und diese wiederum einen stark riechenden und sehr erwärmend schmeckenden Alkohol und einen aus in gelben Körnern angeschossenem *Rutin* und einem grünen, stark riechenden Oel bestehenden Absatz. Die Herstellung eines Extracts blieb unberücksichtigt. — Die *getrockneten* etc. Blätter lieferten dagegen eine grünlich braune, schwächer riechende und schmeckende Tinctur und diese wiederum einen schwächer riechenden und schmeckenden Alkohol, einen schwarzen, weichen, harzigen Absatz, woraus Kalilauge ein schwarzes, geschmackloses Harz auszog und ein braunes weiches und scharf schmeckendes Harz zurückliess, und ein Extract, woraus Aether-Weingeist das nicht mehr krystallisirende Rutin als eine braune amorphe Masse auszog. — Von

21. *Mentha piperita* gab das Kraut der Ruta graveolens analoge Resultate, indem bei dem Trocknen eine durch Verharzen resultirende Verminderung des flüchtigen Oels und eine Veränderung der extractiven Materie stattfand. — Von

22. *Valeriana officinalis* lieferten die *frischen* im September von wilden, an trocknen und hoch belegenen Plätzen gewachsenen

Pflanzen ausgegrabenen Wurzeln eine hellbraune, schwach riechende, sehr erwärmend, nicht scharf und nur schwach bitter schmeckende Tinctur und diese wiederum a) einen wenig riechenden, aber stark schmeckenden, neutral reagirenden und in der Wärme die Salze von Silber, Gold und Platin reducirenden Alkohol, der aus der Luft Sauerstoff aufnahm und dadurch eine saure Reaction und einen stärkeren unangenehmeren Geruch bekam, indem er den Valeriansäure-Aldehyd der Baldrianwurzel enthielt, welcher mit jenem Sauerstoff in Valeriansäure überging, von welcher Säure Schoonbroodt, für die frische Wurzel berechnet, 0,6 Procent bekam; b) einen öligen, dickflüssigen, schwärzlichen, schwach riechenden, stark schmeckenden, neutralen und völlig in Aether löslichen Absatz, woraus Kalilauge ein dunkelgelbes, schwach riechendes und sehr erwärmend schmeckendes Oel abschied und ein schwarzes, lederähnlich riechendes, schwach scharf schmeckendes Harz auflöste, und c) ein gelbliches Extract, welches viel Zucker enthielt und daher sehr süss und nur wenig bitter schmeckte. — Die *getrocknete* Wurzel gab dagegen eine bräunliche, sauer reagirende, stärker riechende, aber schwächer schmeckende Tinctur und diese wiederum einen sauer reagirenden, stärker riechenden, aber schwächer schmeckenden Alkohol, worin 1 Gramm Valeriansäure gefunden wurde, einen schwarzen, pechartigen, völlig in Aether löslichen Absatz, woraus ein schwarzes, weiches aber leicht trocknendes und schärfer schmeckendes Harz erhalten wurde, und ein braunes, weniger süsses Extract.

Diese Resultate weisen als neu und interessant aus, dass die frische Wurzel ausser einem schwach scharf schmeckenden Harz und dem nach der Terpenthinölformel zusammengesetzten Kohlenwasserstoff nur den Valeriansäure-Aldehyd (Valeral), aber noch keine Valeriansäure enthält und in Folge dessen nur schwach riecht und schwach scharf schmeckt, dass sich aber schon bei dem Trocknen das Harz in ein schärfer schmeckendes und der Aldehyd in die ungleich stärker riechende Valeriansäure verwandelt (sollte diese letztere Verwandlung bei dem Trocknen sich noch nicht ganz vollzogen haben, so dürfte sie nachher beim Aufbewahren doch wohl vollendet werden, je nach den Umständen aber ungleich rasch). — Von

23. *Cochlearia officinalis* gaben die *frischen* am Ende Mai gesammelten Blätter eine schön grüne, stark riechende, scharf und stechend schmeckende Tinctur und diese wiederum einen stark riechenden und sehr beissend schmeckenden Alkohol, einen öligen, dickflüssigen, stark riechenden und beissend, aber nicht scharf schmeckenden Absatz und ein dunkelbraunes Extract, worin ein wenig gelbes, stark riechendes und stechend schmeckendes ätherisches Oel und ein zuerst bitter, dann scharf und zuletzt stechend schmeckendes Glucosid (ein Cochlearin? — Jahresb. für 1848 S. 172 —) in kleinen glänzenden Krystallen gefunden wurden. — Die *getrockneten* etc. Blätter lieferten eine braune, nur wenig bitter, scharf und stechend schmeckende Tinctur und diese wiederum

einen scharf riechenden und schmeckenden Alkohol, einen nur sehr geringen Absatz und ein schwärzliches, wenig bitter und scharf schmeckendes Extract, woraus weder jenes Oel noch das Glucosid krystallisirt erhalten werden konnten. — Von

24. *Prunus Laurocerasus* lieferten die *frischen* völlig entwickelten und Ende Juny gepflückten Blätter eine dunkelgrüne und bitter schmeckende Tinctur und diese wiederum einen schwach bitter schmeckenden, deutlich riechenden und sehr schwach sauer reagirenden Alkohol, ein chlorophyllhaltiges fettes Oel als Absatz und ein dunkelbraunes Extract, welches in Aether fast ganz unlöslich war, und woraus Aether-Alkohol einen in seideartigen Nadeln anschiessenden Körper zu 0,04 Procent für die frischen Blätter berechnet auszog, der sich wie ein Glucosid verhielt und wohl „Amygdalin" seyn konnte, was aber die geringe Menge zu prüfen nicht erlaubte. — Die *getrockneten* etc. Blätter gaben dagegen eine braune, wenig bitter schmeckende Tinctur und diese wiederum einen neutralen, geruch- und fast geschmacklosen Alkohol, einen schwarzen, harzigen und geschmacklosen Absatz in geringer Menge, und ein dunkelbraunes, wenig bitter schmeckendes Extract, woraus Aether und Aether-Weingeist fast nichts aufnahmen, und welches anstatt jenes krystallisirten Glucosids eine gelbe amorphe Materie lieferte. Synaptas entwickelte aus dem Extract weder Blausäure noch Bittermandelöl. — Die Kirschlorbeerblätter werden also beim Trocknen völlig unwirksam. — Von

25. *Bryonia dioica* lieferte die *frische* im October gesammelte Wurzel eine orangegelbe, scharf und etwas bitter schmeckende Tinctur und diese wiederum einen geruch- und geschmacklosen Alkohol, einen schön hyacinthrothen und dem Gummigutt ähnlichen Absatz, der sich völlig in Aether löste und dann beim Verdunsten ein orangegelbes, in Ammoniakliquor mit hyacinthrother Farbe lösliches Harz zurückliess, und ein gelbliches honigartig riechendes Extract, woraus Aether dasselbe Harz und Aether-Weingeist darauf ein bitter schmeckendes, krystallinische Körner bildendes Glucosid (Bryonin?) auszog. — Die *getrocknete* etc. Wurzel gab ungefähr dieselben Resultate, nur erschien das Harz daraus etwas röther, und konnte auch das Glucosid nicht ganz farblos und krystallinisch erhalten werden. Die Wurzel verliert mithin durch Trocknen nichts an ihrer Wirksamkeit. — Von

26. *Inula Helenium* gab die *frische* zweijährige und Anfangs October ausgegrabene Wurzel eine sehr blassgelbe, wenig auffallend riechende und anfangs milde, dann scharf, bitter und auch etwas gewürzhaft schmeckende Tinctur, welche zur Hälfte abdestillirt (wobei ein neutraler, geruchloser und sehr schwach aromatisch schmeckender Alkohol überging) farblose Krystalle absetzte und dadurch nach dem Verdunsten bis zur Syrups-Consistenz ganz erstarrte. Diese Krystalle betrugen, auf die frische Wurzel berechnet, 5,6 bis 6 Procent, und zeigten sich nach dem Umkrystallisiren mit Alkohol als regelmässige 6seitige und 6flächig zugespitzte Prismen, welche sich wenig in kaltem, aber reichlich in siedendem

Wasser lösten und damit eine fadeziehende und zum Krystallisiren wenig Neigung zeigende Lösung hervorbrachten. Dieselben waren ganz neutral, von süssem Geschmack, in Aether unlöslich, schmolzen leicht beim Erhitzen, zersetzten sich dann und lieferten dabei ausser anderen Producten wahres *Helenin* als krystallinisches Sublimat. Die Lösung derselben in Wasser löste frisch gefälltes Eisenoxyd, Kupferoxyd, Bleioxyd und Kalkhydrat auf. In Folge dieser Eigenschaften betrachtet Schoonbroodt diesen neuen Körper als eine *eigenthümliche Zuckerart* (sollte er nicht vielmehr ein Glucosid d. h. ein gepaartes Helenin seyn?). Die Mutterlauge von diesen Krystallen lieferte beim Verdunsten ein braunes, bitter und gewürzhaft schmeckendes Extract, woraus Aether ein dickes, gelbes, deutlich riechendes und erwärmend gewürzhaft schmeckendes Oel, und Aether-Weingeist nachher einen gelben amorphen Bitterstoff auszog. — Die *getrocknete* etc. Wurzel gab eine dunkler gelbe und schärfer, aber weniger gewürzhaft schmeckende Tinctur, von der ein geruch- und geschmackloser Alkohol abdestillirte, und aus dem rückständigen Liquidum bekam Schoonbroodt statt des regelmässig krystallisirenden und als eine Zuckerart betrachteten Körpers nur dem Traubenzucker ähnliche Körner, sowie das aromatische Oel und der Bitterstoff dunkler gefärbt und deutlich auch etwas verändert. Bei dem Trocknen verändern sich daher die Bestandtheile der Wurzel sehr wesentlich (übrigens fällt es auf, dass Schoonbroodt in der trocknen Wurzel nicht das *Helenin* [Alantcampher] aufsuchte, welcher Körper sich bekanntlich aus der trocknen Wurzel beim Aufbewahren an einem temperirten Orte nicht selten in Prismen an die Oberfläche derselben hervorsublimirt, also schon reichlich darin beobachtet worden ist, und der vielleicht aus der Zersetzung jenes Zuckers oder Glucosids beim Trocknen etc. resultiren dürfte). — Von

27. *Saponaria officinalis* gab die *frische* und im October ausgegrabene Wurzel eine hellgelbe, geruchlose, anfangs süss und schleimig, dann scharf und bitter schmeckende Tinctur und diese wiederum einen geruch- und geschmacklosen Alkohol, einen weichen, harzigen, gelblichen, in Aether, aber nicht in Kalilauge löslichen, geruchlosen und ähnlich wie Theerwasser schmeckenden Absatz und ein orangefarbiges, körniges Extract, woraus Aether nichts auflöste, dagegen Aether-Weingeist eine gelbe bitter schmeckende und kleine krystallinische Körner bildenden Bitterstoff und darauf Alkohol wahres *Saponin* in weissen Körnern auszog, an welchem letzteren Schoonbroodt verschiedene Eigenschaften beobachtete, namentlich auch die Verwandlung desselben in Aesculinsäure, in Folge welcher er das Saponin vielmehr den Zuckerarten als den Glucosiden anzureihen geneigt ist, und abgesehen davon hat er angeblich noch einen anderen Körper aus der Saponaria erhalten, der ein wahres Glucosid seyn soll. — Die *getrocknete* etc. Wurzel lieferte dagegen eine dunklere, weniger süss und scharf schmeckende Tinctur, diese wiederum ein braunes brüchiges Harz als Absatz und ein braunes weniger körniges Extract, woraus

mit Aether-Weingeist noch der den Glucosiden angehörige Bitterstoff, aber mit Alkohol nur ein amorphes, gefärbtes und schärfer schmeckendes Saponin erhalten werden konnte. — Von

28. *Juniperus Sabina* lieferten die *frischen* beblätterten Zweigspitzen im July eine grünlich braune, stark riechende und brennend schmeckende Tinctur und diese wiederum einen stark riechenden und brennend schmeckenden Alkohol, einen grünlich braunen, weichen, stark riechenden, in Aether ganz löslichen, aus amorphem Harz, Chlorophyll und ätherischem Oel bestehenden Absatz und nur sehr wenig von einem aus Harz und ätherischem Oel bestehenden Extract. — Die *getrockneten* etc. Spitzen gaben eine braune, schwächer riechende, aber schärfer schmeckende Tinctur, diese wiederum einen schwächer riechenden und schmeckenden Alkohol, einen dunkleren, aus einem weniger scharfen Harz und einem dicken braunen Oel bestehenden Absatz und ein noch weniger betragendes, braunes, scharf schmeckendes Extract. — Von

29. *Nephrodium Filix mas* gaben die *frischen* im September gesammelten Wurzelstöcke und Wedelbasen eine grünlich gelbe, widrig süsslich schmeckende und stark riechende Tinctur und diese wiederum a) einen widrig riechenden und schmeckenden, auf die Salze von Silber, Gold und Platin reducirend wirkenden Alkohol, woraus mit Kalilauge etc. ein widrig schmeckendes Fett in farblosen glimmerähnlichen Blättchen erhalten wurde, b) ein dickes grünlich gelbes, in Aether lösliches fettes Oel als Absatz, welches eine feste und eine körnig krystallisirende Fettsäure enthielt, und c) ein Extract, woraus Aether nur Spuren von einem gelblichen ätherischen Oel, und darauf Aether-Weingeist ein gelbliches amorphes Glucosid auszog, mit Zurücklassung eines amorphen und auf Eisenoxydsalze grün reagirenden Gerbstoffs. — Die *getrockneten* Wurzelstöcke und Wedelblasen gaben dagegen eine bräunliche, schärfer schmeckende, aber schwächer riechende Tinctur, diese wiederum einen fast geschmack- und geruchlosen, neutralen und auf die Salze von Silber, Gold und Platin nicht reducirend wirkenden Alkohol, woraus jenes in glimmerähnlichen Blättchen krystallisirende Fett nicht mehr zu erhalten war, einen dickeren, dunkler braunen, schärfer schmeckenden, aber in Aether noch völlig löslichen Absatz, woraus ein röthliches scharfes Harz und ein dickes braungelbes, fade und wenig scharf schmeckendes, aber characteristisch nach der Drogue riechendes Oel erhalten wurden, und ein Extract, woraus Aether nichts auszog, Aether-Weingeist einen bitteren glucosidischen Körper aufnahm, mit Zurücklassung einer Art von Gerbstoff. —

Die *allgemeinen* Schlüsse, welche Schoonbroodt nun nach diesen Ergebnissen aufstellt, sind gerade nicht neu, aber bisher von noch Niemand bei so zahlreichen Gegenständen factisch begründet worden. Diese Begründungen lassen offenbar noch Vieles zu wünschen übrig, was völlig zu erreichen jedoch nicht Aufgabe eines einzigen Forschers seyn kann, allein sie gewähren doch schon

Thatsachen genug, um die Folgerungen zu rechtfertigen, welche Schoonbroodt daraus formulirt, nämlich

a. Die Pflanzen erfahren während des Trocknens zwei Arten von Veränderungen, ein theilweises oder selbst auch völliges *Verdunsten* der flüchtigen Bestandtheile und eine theilweise oder völlige *Oxydation* der meisten ihrer fixen und des Rest's der flüchtigen Bestandtheile. Die erstere Art von Veränderung ist eo ipso erklärlich und die andere Art derselben wird durch den Sauerstoff der Luft bedingt. — Man kann auch wohl noch eine dritte Art von Veränderung hinzufügen, nämlich die, welche auf eigne Kosten gewisser Bestandtheile oder durch Einwirkung gewisser Bestandtheile auf einander erfolgt.

Wenn diese Veränderungen nun schon während eines ordnungsmässigen Trocknens bis zu dem von Schoonbroodt nachgewiesenen Grade stattfinden, so erklärt sich daraus leicht der von Gaedecke beobachtete bedeutende und um so grössere Verlust im Gewicht, je langsamer das Trocknen geschieht, und kann man sich hiernach auch leicht über die wesentlichen Fortschritte einen Begriff machen, welche die Veränderungen in den getrockneten Vegetabilien noch immer weiter machen müssen, wenn man sie durch die Aufbewahrungsweise nicht möglichst dagegen schützt. — Schoonbroodt räth daher mit Fug, die eingesammelten Vegetabilien zweckmässig und möglichst rasch zu trocknen, dann in der Art scharf zusammen zu pressen und möglichst von der Luft abzuschliessen, wie solches in Nordamerika schon lange, wie z. B. mit der Lobelia inflata, allgemein eingeführt worden sey. Dergleichen Versuche in Deutschland (Jahresb. für 1857 S. 3 und für 1858 S. 3) scheinen noch keine allgemeinere Verbreitung gefunden zu haben.

b. Die Zusammensetzung der Pflanzen ist einfacher, wie allgemein angenommen wird. Ausser *Zellstoff*, den *Nährstoffen* (Zuckerarten, Stärkeformen und Proteinstoffen) und Mineralkörpern enthalten die Gewächse im Allgemeinen einen flüchtigen Kohlenwasserstoff oder einen Aldehyd, einen bitter oder scharf schmeckenden Körper von alkaloidischer oder glucosidischer Natur, einen Farbstoff und oft auch ein Fett, welche sämmtlich während des Wachsthums oder Trocknens mehrseitigen und immer weiteren Verwandlungen unterworfen sind. —

Dieser die naturgemässe successive Genesis der Bestandtheile in Pflanzen betreffende Satz enthält allerdings viel Richtiges, aber er berührt einen so geheimnissvollen Gegenstand, dass eine vollständige Aufklärung desselben vielleicht nie zu erwarten seyn dürfte. Aber so viel können wir doch schon darüber als für unsere Praxis wesentlich und wichtig aussprechen, dass in den Gewächsen während ihres Lebens ein immer weiter fortschreitender Stoffwechsel stattfindet, der am Schluss des Lebens derselben mit einer Ablagerung verschiedener Stoffe endet, von denen wir mannigfache öconomische und medicinische Anwendung machen, dass somit die Pflanzen auf den ungleichen Stufen ihrer Entwickelung mehr oder

weniger und wenigstens einige ganz verschiedene Körper enthalten, dass daher wiederum bei allen chemischen Zergliederungen von Pflanzen oder ihren Theilen sowohl im frischen als auch im getrockneten Zustande die verschiedenen Entwickelungsstufen derselben gehörig gewürdigt und endlich auch analytische Methoden angewandt werden müssen, durch welche nicht Producte von ihren Bestandtheilen auftreten, die sie natürlich noch gar nicht enthielten. —

c. Die trocknen Pflanzen ersetzen als Heilmittel niemals vollständig die frischen, wiewohl ausnahmsweise bei dem Trocknen neue werthvolle Derivate von natürlichen Bestandtheilen darin erzeugt werden können, wie z. B. in der Valeriana die Valeriansäure aus dem Valeriansäure-Aldehyd (Valeral).

d. Für die Bereitung der organischen Basen und anderen wirksamen Bestandtheile ist es immer viel vortheilhafter, die Vegetabilien möglichst frisch anzuwenden und sie in möglichst niedriger Temperatur zu behandeln, weil dann ihre Isolirung einer Mithülfe von chemischen Agentien nicht bedürfe, eine Behandlung mit Kohle umgangen und dadurch ein Verlust vermieden werde, und weil sie eine grössere Neigung zum Krystallisiren zeigten. — Dieses alles ist sehr wahr und Jeder, der sich mit solchen Darstellungen vielseitig beschäftigt hat, wird sicher die Erfahrung gemacht haben, dass die darzustellenden Körper von widernatürlichen Begleitern viel schwieriger zu befreien sind, als von denen, welche neben ihnen in den frischen Gewächsen vorkommen. Ein schönes Beispiel darüber lag uns schon in dem Gentiopikrin (Jahresb. für 1862 S. 33) vor. —

Schliesslich glaube ich noch darauf aufmerksam machen zu müssen, dass unter den von Schoonbroodt für die 29 Arzneipflanzen vorgelegten Thatsachen häufige klare Andeutungen auf interessante eigenthümliche Bestandtheile, die wir noch nicht kennen, in denselben vorkommen, und welche daher auf Fundorte hinweisen, die Jeder, der in dieser Art zur Fortbildung der Pharmacognosie beitragen will, gewiss mit Glück verfolgen und ausbeuten kann, so namentlich bei Secale cornutum, Cochlearia officinalis, Inula Helenium, Saponaria officinalis etc.

2. Allgemein verbreitete Bestandtheile in Pflanzen.

Dextrin. Nachdem Busse (Jahresb. für 1866 S. 11) unter Mitwirkung von Ludwig durch Untersuchung einer ansehnlichen Menge von Pflanzentheilen gefunden hatte, dass das Dextrin im Pflanzenreich wohl fertig gebildet vorkomme, aber keineswegs so ausgebreitet und in der Menge, dass es die ihm für die Ernährung der Pflanzen beigelegte wichtige Rolle spielen könne, haben Ludwig & Burgemeister (Archiv der Pharmac. CLXXXIX, 14) insbesondere die *essbaren Kastanien* (die Samen von Fagus Castanea)

untersucht, welche nach Albini 22,8 bis 38 Procent Dextrin enthalten sollten (wie Ludwig jetzt aus der Original-Abhandlung von Albini nachweist, während in chemischen Lehrbüchern, z. B. in dem von Gmelin, nur 22,3 bis 23,3 Proc. angegeben werden), auf einen so grossen Gehalt an Dextrin geprüft mit dem Resultat, dass wenigstens die im jenaischen Handel vorkommenden Kastanien kein Dextrin enthalten.

Inulin. Ueber dieses für gewisse Pflanzen so wichtige Kohlehydrat hat Dragendorff eine ganz vollständige Monographie bearbeitet und dieselbe in der „Pharmac. Zeitschrift für Russland" vom VIII, 429 an stückweise herauszugeben angefangen. In dem ersten Stücke werden die dazu gesammelten Materialien von der Entdeckung des Inulins durch Rose 1804 an bis auf die gegenwärtige Zeit aufgestellt und das verbreitete Vorkommen desselben in Pflanzen und Theilen derselben, wozu Dragendorff häufige selbst ermittelte Beiträge liefert, abgehandelt. Wenn einmal die ganze umfangreiche Arbeit vorliegt, habe ich vielleicht Veranlassung, noch einmal wieder darauf zurückzukommen.

3. Arzneischatz des Pflanzenreichs nach natürlichen Familien geordnet.

Mycetes. Pilze.

Elaphomyces granulatus. Nachdem der *Hirschpilz* im Jahre 1825 von Biltz in einer für die damalige Zeit meisterhaften, natürlich aber in der Gegenwart nicht mehr befriedigenden Weise auf seine Bestandtheile analysirt worden war, haben die Resultate davon nur vereinzelte Beiträge erhalten, von Böttger, welcher in dem Peridium (Hülle) so viel Schwammzucker fand, um denselben vortheilhaft daraus gewinnen zu können, und von Rochleder, welcher Mannit darin annimmt. Ludwig & Busse (Archiv der Pharmac. CLXXXIX, 24) haben nun neue Erforschungen der Bestandtheile dieses Pilzes unternommen und bereits auch schon einige interessante Resultate erhalten und mitgetheilt.

Diese Erforschung hatte zunächst den Hauptzweck, in diesem Pilz *Dextrin* aufzusuchen, welches ihrer Meinung nach überhaupt in Pilzen nicht vorkommen könne, weil dieselben ja keine wahre Stärke enthielten, und sie haben dasselbe, wie auch schon im Jahresberichte für 1866 S. 11 mitgetheilt wurde (vrgl. auch im Vorhergehenden den Artikel „Dextrin"), nicht darin auffinden können. — Dann haben sie einen Gehalt an

Mannit = $C^{12}H^{28}O^{12}$ oder $C^{6}H^{14}O^{6}$ bestimmt darin nachgewiesen, so wie auch das Vorkommen von der

Mykose (Schwammzucker) und das von einem Pektinstoff, welcher wie es scheint die

Metapektinsäure betrifft, sehr wahrscheinlich gemacht. Besonderen Werth legten sie aber auf die Erforschung der Natur der

Körper, welche Biltz in seiner Analyse unter den Namen *Gummi* und *Inulin* aufstellt. Sie haben diese Körper auch erhalten, aber gefunden, dass beide Verhältnisse besitzen, um sie als besondere Arten davon betrachten und demnach mit einem besonderen Namen auszeichnen zu müssen. Das vermeintliche Gummi nennen sie

Mykogummi und, weil es ein Rotationsvermögen nach Rechts besitzt, auch *Mykodextrin*. So wie dasselbe zunächst aus einer Lösung in Wasser durch Alkohol ausgefällt und zur weiteren Reinigung wiederholt in Wasser gelöst und durch Alkohol niedergeschlagen wurde, zeigte es die sonderbare Erscheinung, dass beim jedesmaligen Wiederauflösen in Wasser ein Theil davon ungelöst zurückblieb. Die Lösung in Wasser reagirte neutral und wurde durch Barytwasser und Bleiessig reichlich, aber durch Gerbsäure, Quecksilberchlorid, Bleizucker und salpetersaures Quecksilberoxydul nicht gefällt. Nach dem Kochen mit Kali schieden Säuren keine Gallert aus der Flüssigkeit ab. Nach dem Kochen mit Salzsäure verrieth die Trommer'sche Probe keinen erzeugten Zucker, wohl aber nach langem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Die Verff. nehmen nun an, dass der Complex dieser Eigenschaften weder für Dextrin und Inulin, noch für Arabin und Pektin spreche. — Das vermeintliche Inulin nennen sie ferner

Mykoinulin oder *Mikinulin*. Dasselbe zeigt die Eigenschaft des gewöhnlichen Inulins, sich in heissem Wasser zu lösen und beim Erkalten wieder abzuscheiden. Zur Lösung bedarf es 215 Theile Wasser bei +22° und die Lösung hat ein Rotationsvermögen nach *Rechts*. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht es in gährungsfähigen Zucker über. Bei der Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden nach der Formel $C^{24}H^{44}O^{22}+2HO$ (halbirt $=C^{12}H^{22}O^{11}+HO$).

Die übrigen bei dieser Untersuchung noch bemerkten Bestandtheile sind nicht rein dargestellt und überhaupt nur kurz berührt worden.

Spermoedia Clavus. In dem *Mutterkorn* haben Stahl und Höhn unter der Leitung von Ludwig (Archiv der Pharmac. CLXXXVII, 36) einen Gehalt an *Cholesterin* aufgefunden. Sie bekamen dasselbe aus dem fetten Oel, welches bekanntlich über 1/3 vom Mutterkorn im Gewicht beträgt, nur in der geringen Menge, dass es 1/4 Gramm von 3000 Grammen guten frischen Mutterkorns ausmacht. Das erhaltene Cholesterin bildete perlglänzende Schuppen, wovon eine Portion bei +141°, eine andere aber bei +160° schmolz (man sollte also fast glauben, dass hier 2 verschiedene Dinge vorgelegen hätten). Es reagirte völlig neutral und gab mit Eisenchlorid und Salzsäure eine schöne blaue Färbung (die Schiff'sche Reaction auf Cholesterin).

Dieses Cholesterin scheint wohl der Körper zu seyn, welchen ich bei meiner Untersuchung des Mutterkorns im Jahre 1830 als Cerin betrachtet habe (vrgl. S. 17).

Den im vorigen Jahresberichte S. 29 angeführten Methoden zur Auffindung von Mutterkornpulver im Roggenmehl hat Böttger (Buchn. N. Repert. XVIII, 499) noch die folgende neue hinzugefügt:

Man übergiesst etwas von dem verdächtigen Mehle in einem Reagenzglas mit einem gleichen Volum Essigäther, fügt einige Krystallstücke von Oxalsäure hinzu, erhitzt das Gemisch vorsichtig einige Minuten lang zum Kochen und lässt erkalten; war nun Mutterkorn vorhanden, so zeigt sich die über dem Mehle sich klärende Flüssigkeit mehr oder weniger röthlich gefärbt. (Die Oxalsäure scheint Ref. dabei keine wesentliche Rolle zu spielen).

Herrmann hat ferner das Mutterkorn zum Gegenstand chemischer Studien gemacht und die erhaltenen Resultate zu einer Inaugural-Dissertation benutzt, welche Wittstein nun in seiner „Vierteljahresschrift VIII, 481—497" mittheilt. Zunächst untersuchte er das

Fette Oel genauer, wie man es aus dem Mutterkorn durch Extrahiren mit Aether in so grosser Menge erhält, dass ich davon früher bis zu 35 Procent, Herrmann jetzt aber nur 30 Procent bekam. Dieses Oel war dickflüssig, braungelb, hatte 0,92496 spec. Gewicht bei $+18^{\circ}$, roch aromatisch, schmeckte kratzend, setzte in niedriger Temperatur etwas festes Fett in Flocken ab, und trocknete an der Luft nicht.

Für die weitere Prüfung auf seine Bestandtheile wurde das Oel verseift, wobei er fand, dass diese Verseifung, den Angaben von Manassewitz (Jahresb. für 1867 S. 20) entgegen und wie vorhergesehen werden konnte, eben so gut mit Natronlauge, als wie mit Kalilauge erfolgt, und geschah diese Verseifung destillirend, so konnten in dem übergegangenen Wasser durch den Geruch deutliche Spuren von Ammoniak und Trimethylamin erkannt werden.

Die entstandene Seifenmasse war bräunlich gelb, die mit Kochsalz abgeschiedene Seife dagegen ziemlich hell, weil das Färbende in die Unterlauge übergegangen war. Die Seife war schmierig, blieb auch in der Wärme immer noch etwas zähe und wurde an der Luft wieder schmierig.

Die Seife wurde dann mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die fetten Säuren von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und mit Wasser ausgekocht, bis sich dieses nicht mehr damit färbte. Die erste Lauge und die damit vereinigten ersten wässrigen Abkochungen setzten einen bräunlichen Bodensatz ab, der eine dem Mutterkorn selbst sehr ähnliche Farbe hatte, der wie das Oel vorher roch, kratzend und schwach bitter schmeckte, sich weder in Wasser noch verdünnten Säuren, aber leicht in Alkohol, Aether und Alkalien löste, und welchen Herrmann als den Farbstoff des Mutterkorns betrachtet, aber auch als das von mir aufgestellte Ergotin anzunehmen scheint. (Sollte derselbe aber wohl nach der Tortur mit Kalilauge und Hitze noch ein unveränderter natürlicher Körper seyn?)

Bei dem anfangs destillirenden Verdunsten der davon abgeschiedenen Flüssigkeit gaben sich *Buttersäure* und *Essigsäure* durch den Geruch zu erkennen, und in dem rückständigen Liquidum wurde das von den Fetten herrührende *Glycerin* nachgewiesen.

Das butterartig weiche Gemisch der fetten Säuren ergab bei einer genaueren Untersuchung desselben nur *Palmitinsäure* und *Elainsäure* zu erkennen in einem solchen Verhältnisse, dass man das Mutterkornöl als eine Mischung von

3 Atomen *Elain* und
1 Atom *Palmitin*

betrachten kann. — In den Jahresberichten für 1864 S. 12 und für 1867 S. 20 ist ferner mitgetheilt worden, dass Wenzell zwei organische Basen *Ergotin* und *Ecbolin* entdeckt haben wollte, von denen dann Manassewitz wohl das Ergotin, aber nicht auch das Ecbolin aus dem Mutterkorn nach Wenzell's Vorschrift darzustellen vermochte. Herrmann gibt nun an, dass er auch das Ecbolin in der Art erhalten habe, um nicht mehr in Zweifel gezogen werden zu können. Nach Wenzell's Angaben erhielt er es in Gestalt eines bräunlichen Firnisses, welcher stark und widrig roch, bitter schmeckte, sich in Wasser und Alkohol löste, alkalisch reagirte, und dessen Lösung folgende Reactionen gab: *Cyankalium* und *Quecksilberchlorid* fällten weiss, *Gerbsäure* schmutzig weiss, *Kaliumbijodid* rothbraun, *Phosphormolybdänsäure* gelb, *Goldchlorid* bräunlich und *Platinchlorid* orange. Eine genauere Untersuchung dieser Base, des Ergotins und der Ergotsäure von Wenzell verspricht Herrmann nachliefern zu wollen.

Dagegen hat Derselbe noch eine Analyse der Asche des Mutterkorns ausgeführt und mitgetheilt, weil ihm die von Engelmann, Thielau (Jahresb. für 1855 S. 9) und von Manassewitz kein Vertrauen zu verdienen schienen, da sie mit einer zu kohlehaltigen Asche ausgeführt und in der Kohle ja noch Mineralstoffe eingeschlossen seyen. Nach ihm liefert das Mutterkorn (lufttrocken) nur 2,201562 Procent kohlefreie Asche, nach Procenten bestehend aus:

Chlornatrium	1,507	Kali	30,062
Manganoxydul	0,265	Natron	0,647
Thonerde	0,585	Kalk	1,384
Phosphorsäure	45,124	Magnesia	4,875
Kieselsäure	14,674	Eisenoxyd	0,860.

Uebrigens scheinen die mineralischen Bestandtheile im Mutterkorn fast ganz unerwartet variiren zu können (vrgl. weiter unten den Artikel „Extractum Secalis cornuti" in diesem Bericht).

Lichenes. Flechten.

Verwerthung der Flechten zur Bereitung von Weingeist. Nachdem Sternberg, wie im vorigen Jahresberichte S. 31 mitgetheilt wurde, in den Flechten ein eben so billiges wie vortheilhaftes Material zur Erzeugung von gährungsfähigem Zucker erkannt hatte,

hat er darauf bereits eine Fabrikation von Spiritus im Grossen gegründet und in einer Broschüre: *Om tillverkning of lafbränvin. Stockholm* 1868 den ganzen Process von der Flechte an bis zum fertigen Spiritus, sowie die Kosten, die Ausbeute und Beschaffenheit desselben beschrieben und, wo es nöthig war, durch Zeichnungen erläutert.

Wie es scheint, so verwendet er dazu vorzugsweise die bekanntlich in Schweden so massenhaft vorkommende Rennthierflechte (Cladonia rangifera), aber nach seiner früheren Mittheilung kann auch jede andere Flechte mehr oder weniger vortheilhaft dazu verwandt werden.

Natürlich kann dieser neue Industriezweig nur da mit Vortheil betrieben werden, wo die Flechten stets genügend vorkommen, wie solches vor allem in Schweden und anderen nordischen Ländern der Fall ist, was aber gerade für solche Länder von grosser Bedeutung werden kann, indem dadurch die unheilvolle Verwüstung von Roggen und Kartoffeln eine wesentliche Beschränkung erfährt und die hohen Preise für diese so nöthigen Nahrungsmittel herabgedrückt werden. Nach der Anleitung von Sternberg sollen in Schweden auch schon mehrere Fabriken angelegt und im vollen Betriebe seyn.

Der erzeugte Brantwein soll in seinem Geschmack an Genever erinnern, weil sich der in den Wäldern eingesammelten Flechte die Nadeln, Zweigstücke und Zapfen von Abietineen beimengen. Er soll ferner ein anderes und ungleich weniger widriges Fuselöl enthalten, wie der Brantwein aus Roggen und Kartoffeln, was man aber durch Kohle daraus völlig entfernen kann. Endlich so soll der erzielte Brantwein einen guten Essig liefern.

Bestandtheile der Flechten. Den eigenthümlichen Bestandtheilen der *Flechten* ist von Weigelt (Journ. für pract. Chem. CVI, 193) ein neuer angereiht worden, welchen er in der *Parmelia scruposa* s. *Patellaria scruposa* nachgewiesen und

Patellarsäure genannt hat, auf deren Existenz er durch die von Knop (Landwirthschaftl. Versuchsstationen 1865 Hft. 6) beobachtete blaue Färbung, welche ein Aetherextract aus dieser Flechte mit Barytwasser erfährt, geführt worden war. Diese Säure wird auf folgende Weise aus der Flechte erhalten:

Man lässt die zerkleinerte Flechte mit ihrer 1½fachen Volummenge Aether 24 bis 48 Stunden lang maceriren, filtrirt nun den Auszug ab und lässt ihn freiwillig auf einer etwa zollhohen Schicht Wasser verdunsten, wobei die Säure in Gestalt einer porösen Krystall-Aggregation auf dem Wasser schwimmend zurückbleibt, die man dann nur noch durch Abspritzen mit Aether von der Mutterlauge zu befreien und 1 bis 2 Mal mit Wasser zu waschen braucht, um sie rein vor sich zu haben, und liefert die Flechte davon 2½ bis 3 Procent. Durch längeres Digeriren, wie angegeben, oder durch eine zweimalige Extraction der Flechte mit Aether wird wohl etwas mehr gewonnen, aber dann kann man die Säure nicht so leicht rein bekommen.

Die so erhaltene Säure bildet ein schneeweisses, mikrokrystallinisches, verfilztes Krystallaggregat von schwachem Flechtengeruch und intensiv bitterem Geschmack, ist in Wasser, Essigsäure, Salzsäure, Terpenthinöl und Glycerin fast unlöslich, in Schwefelkohlenstoff schwer löslich, in Methyl-Alkohol, Aethyl-Alkohol, Amyl-Alkohol, Schwefeläther und Chloroform leicht löslich, und reagiren die Lösungen in den letzteren und die in Wasser sauer. Aus der Lösung in Alkohol wird die Patellarsäure durch Wasser in weissen Flocken gefällt. Bei der Analyse wurde diese Säure nach der Formel $C^{34}H^{40}O^{20}$ zusammengesetzt gefunden.

Mit Basen bildet die Patellarsäure eigne und an der Luft sehr veränderliche Salze, wovon die mit Alkalien in Wasser löslich, dagegen die mit Erden und Metalloxyden unlöslich sind. Daher sind die mit Baryt, Kalk, Zink, Blei und Silber, sowohl durch doppelte Zersetzung als auch durch eine Lösung der Säure in Alkohol mit den Salzen jener Basen gebildet, weisse Niederschläge. Das Kupfersalz ist lederbraun.

Die Patellarsäure ist leicht und je nach den zersetzenden Einflüssen und den Grad der Einwirkung derselben mit verschiedenen Färbungen zersetzbar, und scheinen dabei aus ihr nach

$$\left.\begin{array}{r} C^{34}H^{40}O^{20} \\ O^{2} \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} 2(C^{14}H^{16}O^{4}) \\ 2(C^{2}O^{3}) \\ 2CO^{2} \\ 4HO \end{array}\right.$$

mit 2 Atomen Sauerstoff aus der Luft immer *Orcin* (was in einigen Fällen auch weiter in das rothe Orcein übergeht), *Oxalsäure*, *Kohlensäure* und *Wasser* hervorzugehen, so wie anfangs auch eine neue Säure, welche Weigelt in Rücksicht auf ihre Zusammensetzung noch nicht studirt, aber *β Patellarsäure* genannt hat.

Daher sieht man ihre Lösung in Wasser und in Alkohol an der Luft sich bald gelb und darauf roth färben. Rascher gehen diese Farben-Veränderungen vor sich, wenn man die Patellarsäure in Ammoniakliquor oder in Kalilauge auflöst und aus der Lösung in der letzteren scheiden sich durch Salzsäure weisse Flocken (βPatellarsäure?) ab. Kalte Salpetersäure färbt die Patellarsäure blutroth und löst sie nur schwierig, beim Erhitzen findet aber eine heftige Einwirkung statt und die dann erzeugte und nur noch rothgelbe Lösung enthält viele Oxalsäure. Eine Lösung von Chlorkalk färbt sie ebenfalls blutroth und nachher rost- bis gelbbraun, eine stark verdünnte Lösung von Eisenchlorid dagegen hell blauviolett, dann intensiv purpurblau. Beim Erhitzen bis zu $+100°$ erzeugen sich auf ihrer Oberfläche kleine Krystalle, welche Oxalsäure zu seyn scheinen; beim stärkeren Erhitzen schmilzt sie mit Zersetzung und Erzeugung eines Sublimats, worin Weigelt Orcin und Oxalsäure fand. Kocht man die Lösung der Patellarsäure mit Wasser oder mit Alkohol längere Zeit, so zersetzt sie sich langsam unter Erzeugung von Orcin etc., und bei dem letzteren entsteht kein patellarsaures Aethyloxyd.

Uebergiesst man die Patellarsaure mit kaltem Barytwasser, so färbt sie sich gelb und gleich darauf indigoblau, wie schon oben angeführt wurde, aber auch der so entstandene blaue Körper ist sehr veränderlich, und man sieht sich rasch und unter Abscheidung von kohlensaurem Baryt eine schön blauviolette Lösung bilden, welche nach dem Abfiltriren nur noch mehr oder weniger gelb erscheint und mit Salz- oder Essigsäure die schon erwähnte *βPatellarsäure* in weissen Flocken abscheidet, so dass der blaue Körper als ein zwischen der Patellarsäure und dieser βPatellarsäure stehendes Verwandlungsproduct erscheint. Diese βPatellarsäure ist in Wasser leichter löslich, zeigt aber sonst ähnliche Reactionen, sich selbst aber dabei viel stabiler.

Kocht man die Patellarsäure mit dem Barytwasser, so erfährt sie unter Abscheidung von kohlensaurem Baryt eine völlige Verwandlung, so dass man dann aus der Flüssigkeit mit Säuren keine βPatellarsäure mehr abscheiden kann, wohl aber Orcin etc. darin findet.

In der Flechte selbst hat die Patellarsäure, wie unter einem Mikroscope mit Hülfe von Barytwasser erkannt wurde, ihren Sitz zwischen der äusseren Rindenschicht und der Gonidienschicht.

Weigelt hat ferner die Parmelia scruposa auch auf alle ihre übrigen Bestandtheile quantitativ untersucht und die erhaltenen Resultate nach Procenten mit denen der Cetraria islandica vergleichend aufgestellt:

	Parm. scr.	Cetr. isl.
Lichenin	3,0	70,0
Holzfaser	9,5	16,0
Flechtensäure, Fett u. Thallochlor .	3,0	3,0
Oxalsäure, Gummi, Zucker u. Extract	16,0	8,0
Protein	7,5	3,2
Asche	54—60	1—1,9

Die darin erwähnte Flechtensäure betrifft natürlich in der Parmelia scruposa die *Patellarsäure* und in der Cetraria islandica die *Cetrarsäure* (Cetrarin).

Ein Blick auf diese Uebersicht weist offenbar einen sehr merkwürdigen Unterschied in dem Gehalt an Aschenbestandtheilen aus der, wie Weigelt zeigt, bei der Parmelia scruposa das Maximum von allen Pflanzen erreicht, und worin er für die trockne Flechte berechnet bei 2 Analysen nach Procenten fand:

Sand, Kieselerde und Unlösliches	57,126	49,105
Gesammter Schwefelgehalt als SO^3	0,994	0,802
Phosphorsäure	0,247	— 1,798 (Phosphorsäure, Eisenoxyd, Thonerde zusammen)
Eisenoxyd	0,671	
Thonerde	1,354	
Kalk	1,519	2,203
Magnesia	0,093	0,140
Kali	0,152	0,171

und von Chlor nur Spuren. — Wenn der Gehalt an Aschebestandtheilen bei trocknen Wurzeln, Früchten und anderen Flechten nur auf 7, bei Rinden und Blättern auf 10 und bei Gramineen und Equi-

setaceen bis auf 25 Procent steigt, so erreicht er bei der Parmelia scruposa die Höhe von wenigstens 60 Procent und gibt dieser Umstand Weigelt Veranlassung, darüber eine Reihe von physiologischen Betrachtungen anzustellen, auf welche, wie interessant sie auch sind, ich jedoch hier nur hinweisen kann.

Algae. Algen.

Chondrus crispus. Ueber Namen, Varietäten, Vorkommen, Gewinnung und Anwendung dieses *Knorpeltangs* (Carragheen) hat Bates eine lesenswerthe Monographie bearbeitet, welche im „Pharmac. Journ. and Transact. 2. Ser. XI, 298“ mitgetheilt worden ist, und auf die ich hier, da sie nur einige speciellere statistische Nachweisungen darbietet, hinweise.

Gramineae. Gräser.

Triticum vulgare. Ein Gemisch von 2/3 Theis- und 1/3 Banater Waizenkörnern aus Ungarn, wie es auf der Pester Walzmühle zu 14 verschiedenen Producten (Kochgriessen, Auszugmehlen, Semmelmehlen, Brodmehlen, Schwarzmehl, Kleien und Koppstaub) verarbeitet wird, ist auf Liebig's Veranlassung von Dempwolf (Annal. der Chemie und Pharmac. CXLXIX, 343) analysirt worden, und hat derselbe nach Procenten darin gefunden:

Kleber	14,352	Fett }	8,225
Stärke	65,407	Holzfaser }	
Wasser	10,511	Asche	1,505

Die Asche bestand in 100 Theilen aus

Kali	31,825	Phosphorsäure	49,902
Natron	1,016	Schwefelsäure	0,101
Kalkerde	4,275	Chlor	0,086
Talkerde	14,862	Eisenoxyd	0,404.

Dempwolf hat auch die meisten der genannten Producte dieser Waizenkörner speciell analysirt, worauf ich aber hier nur hinweisen kann.

Irideae. Irideen.

Crocus sativus. Ueber die *Safran-Industrie* in Frankreich hat Soubeiran (Journ. de Pharm. et de Ch. 4. Ser. X, 297) nach Angaben von Dumesnil verschiedene Mittheilungen gemacht.

Die Pflanzungen sind nur auf dem Distrikt *Pithiviers* oder Gatinois (Deptm. Loiret) und auf die Distrikte *Orange* und *Carpentier* (Deptm. Vaucluse) beschränkt und datirt sich ihre Einführung aus der Zeit der Kreuzzüge.

Die Zwiebeln verlangen zu ihrem Gedeihen ein sand- und kalkreiches Erdreich, in welches die Wurzeln leicht eindringen können, und welches nach Berthier besteht aus

Quarzsand	26,8	Kohlensaurer Kalk	37,0
Thon { Thonerde	9,3	Eisenoxyd	2,0
Thon { Kieselerde	18,6	Wasser u. org. Substanzen	6,3

Dieser Boden wird sehr sorgfältig bearbeitet und setzt man die Zwiebeln, nachdem die während ihrer Verwahrung daraus erzeugten Triebe abgeschnitten worden sind, in der Zeit vom 1. bis 15. July reihenweise in denselben und so ein, dass sie in den Reihen 0,02 Meter und die Reihen wiederum 0,16 Meter von einander entfernt stehen. Nachher wird das Erdreich 2 Mal nach einander vom Unkraut gereinigt. Sie bleiben dann 3 Jahre hinter einander in demselben Boden, ehe man sie aufnimmt und umpflanzt.

Im October erscheinen, namentlich im zweiten Jahre ihres Verbleibens in derselben Erde, die Blüthen, welche nun abgepflückt und lose übereinander in einen Korb geworfen werden. Aus den so gesammelten Blüthen werden nur die 3 rothen Narben, aber nicht die Staubfäden herausgenommen, womit sich Frauen, Kinder und alte Leute in freier Luft beschäftigen, damit ihnen der starke Geruch des Safrans nicht schädlich werde. Die gewonnenen Narben werden auf einem Haarsieb ausgebreitet, dieses 0,2 Meter über einer Kohlenpfanne, worin Holzkohlen nicht zu stark und ohne Flamme brennen, angebracht, nach 1/4 Stunde davon entfernt, die Narben auf dem Haarsiebe umgewandt und noch einmal über die Kohlenpfanne gebracht, worauf sie nach 1/4 Stunde schon trocken und so spröde geworden sind, dass man sie vorsichtig in die Aufbewahrungsgefässe bringen muss.

Jede Zwiebel bringt durchschnittlich 3 Blüthen hervor, deren Einsammlung in den Pflanzungen eine Zeit von 15 bis 25 Tagen in Anspruch nimmt. Die Narben aus 7 bis 8000 Blüthen wägen frisch 500 Grammen, und da sie beim Trocknen 4/5 von ihrem Gewicht verlieren, so sind 35 bis 40000 Blüthen erforderlich, um 500 Grammen (1 Pfund) trocknen Safran zu erzielen (Jahresb. für 1867 S. 27).

Die alljährliche Production ist nicht angegeben worden, und von der die Pflanzungen bedrohenden Krankheit der Safranpflanze, wie sie im Jahresb. für 1864 S. 19 berichtet wurde, ist in diesen Angaben keine Rede.

Verfälschung des Safrans. Nach einer aus der „Deutschen illustr. Gewerbezeitung 1869 Nro. 22“ entnommenen und in dem „N. Jahrbuche der Pharmac. XXXII, 38“ mitgetheilten Angabe kommt der Safran gegenwärtig nicht blos mit Fruchtzucker, sondern auch mit 12 Proc. eines gelb gefärbten Gypses verfälscht vor. Dieser Safran hatte ein frisches und kräftiges Ansehen, war glänzend, lebhaft roth und rein vom Geruch, zeigte sich aber dadurch auffällig, dass die orangefarbigen Pistillen und die hier und da beigemengten schwefelgelben Staubfäden nicht flach und welk, sondern rundlich und aufgequollen erschienen. Beim Kauen bemerkte man unter Knistern einen stark süssen Geschmack und unter einem Mikroscop erkannte man deutlich Krystallkrusten von dem Zucker, der den süssen Geschmack bewirkte (der Zucker kann also weder

Fruchtzucker oder Honig, noch Traubenzucker, sondern jedenfalls ein eingekochter viel Rohrzucker enthaltender Pflanzensaft gewesen seyn). Man fand auch Safran im Handel, der mehr oder weniger mit gelben Pollenkörnern bestreut war, und in einem Falle mit so viel von einem gelben Staube, dass derselbe abgesiebt und genauer untersucht werden konnte, wobei er sich als (durch den Safran?) gelb gefärbter Gyps herausstellte.

Ueber eine ähnliche Verfälschung des Safrans berichtet ferner Blachez (Journ. de Pharm. et de Ch. 4. Ser. IX, 291), welche mit einer durch einen Pflanzenfarbstoff *gelbgefärbten Kreide* gemacht worden war, die man mittelst (wahrscheinlich) Honig an den Narben so versteckt befestigt hatte, dass sie sich nur durch eine etwas mattere gelbe Farbe verdächtig machten, sonst im Ansehen als echt und gut darstellten. Diese zur Verfälschung angebrachten fremden Stoffe betrugen nach einer quantitativen Bestimmung etwa 20 Procent. Schüttelt man den so verfälschten Safran mit Wasser, so löst sich die gefärbte Kreide von den Narben ab, sie setzt sich dann als gelbes Pulver darin zu Boden und kann nun leicht dadurch erkannt werden, dass sie sich in Säuren mit Brausen auflöst und eine Lösung von Kalk gibt, worin dieser leicht durch Reactionen bestimmt werden kann.

Blachez bekam einen solchen Safran aus 3 verschiedenen Häusern und scheint derselbe daher sehr verbreitet zu seyn. Ein solcher Safran dürfte aber auch wohl süss schmecken.

Im „Journ. de Pharmac. d'Anvers XXV, 318) wird endlich mitgetheilt, dass ein Handlungshaus in Bordeaux eine grosse Quantität spanischen Safrans im Werthe von 15000 Franken angekauft habe, wovon eine verkaufte Portion mit dem Bemerken wieder zurückgekommen sey, dass der Safran verfälscht wäre, was sich dann auch bei einer dadurch veranlassten Prüfung bestätigt habe. Diese Prüfung wurde auf die Weise angestellt, dass man diesen verdächtigen Safran und daneben echten Gatinois-Safran in einem Platintiegel verkohlte, dann einäscherte und die Asche wog. Der echte Gatinois-Safran gab 8 und der verdächtige Safran 25 Proc. Asche, und wird daraus gefolgert, dass ein Safran, welcher mehr als 10 Proc. Asche gebe, mit unorganischen Körpern als verfälscht zu betrachten sey. Womit nun diese Verfälschung geschehen war, ob mit schwefelsaurem oder kohlensaurem Kalk, wie im Vorhergehenden angegeben worden ist, wurde nicht weiter untersucht. — Sollte aber auch echter Safran wohl 8 bis 10 Proc. Asche liefern?

Scitamineae. Scitamineen.

Maranta arundinacea. Um das *Arrow-Root* auf eine Verfälschung mit Waizenstärke zu prüfen, verwandelt Böttger (N. Jahrbuch der Pharmac. XXXII, 47) etwa 1 Gramm davon mit 180 Grammen reinem Wasser in einem Porcellanschälchen durch Erhitzen in einen dünnen Kleister und rührt diesen dann mit einem Glasstäbchen kräftig durcheinander: ist das Arrow-Root frei davon,

so bleibt beim Aufhören des Rührens auf der Oberfläche des Kleisters durchaus kein Schaum zurück; ist aber Waizenstärke darin vorhanden, so erzeugt sich auf der Oberfläche ein Schaum, der durch fortgesetztes Rühren ein dem dichten Seifenschaum ähnliches Ansehen erreicht, und beim Aufhören des Rührens nicht sogleich wieder verschwindet, wie dieses mit dem immer nur schwachen Schaum von reiner Marantastärke der Fall ist.

Dieser beharrliche Schaum bei der Waizenstärke wird durch einen geringen Gehalt von anhaftendem Kleber bedingt, und daher kann man die Marantastärke in der angegebenen Weise nicht blos auf Waizenstärke, sondern auch auf andere Stärkearten von Cerealien und selbst auf beigemischte Getreidemehlsorten, aber nicht auf Kartoffelstärke prüfen, weil letztere nicht den Kleber enthält, und es ist klar, dass auch Kartoffelstärke in dieser Weise auf eine Verfälschung mit Getraidemehlsorten geprüft werden kann.

Asarineae. Asarineen.

Aristolochia cymbifera. In Folge der, weiter unten bei „Cissampelos Pareira" vorgelegten Aufklärungen, scheint die unter dem Namen

Guaco neu eingeführte Drogue nicht von dieser und überhaupt von keiner Aristolochiee erzeugt zu werden, sondern das Product von der Cissampelos Pareira zu seyn, und wie diese ***Buxin*** (Bibirin, Pelosin, Paricin) zu enthalten.

Piperaceae. Piperaceen.

Piper nigrum. Aus der *Piperinsäure* $=\dot{H}+C^{24}H^{18}O^{7}$ (Jahresb. für 1863 S. 17) haben Fittig & Mielck (Zeitschrift für Chemie N. F. V, 326) durch oxydirendes Behandeln mit übermangansaurem Kali nach

$$\left.\frac{\dot{H}+C^{24}H^{18}O^{7}}{O^{16}}\right\} = \left\{\frac{C^{16}H^{12}O^{6}}{2C^{2}O^{3}+4CO^{2}+4HO}\right.$$

ausser Oxalsäure, Kohlensäure und Wasser einen in schönen, glänzenden, völlig farblosen und durchsichtigen Säulen krystallisirbaren Körper erhalten, den sie

Piperonal $=C^{16}H^{12}O^{6}$ nennen, welcher scharf ausgeprägte Eigenschaften eines Aldehyds besitzt, und durch weitere Oxydation mit übermangansaurem Kali leicht in die ihm entsprechende Säure übergeht, welche sie

Piperomylsäure nennen und welche nach der Formel $\dot{H}+C^{16}H^{10}O^{7}$ zusammengesetzt ist. Das Weitere darüber liegt ausser den Grenzen dieses Berichts.

Die ausführliche Arbeit darüber ist nachher in den „Annal. der Chemie und Pharmacie CLII, 25—59" mitgetheilt worden.

Cupressineae. Cupressineen.

Callitris quadrivalvis. Bei Gelegenheit seiner Untersuchung der warzigen Oberfläche des Copals, worüber ich weiter unten berichten werde, hat Wiesner gefunden, dass auch die Körner des *Sandaracs* keine glatte Oberfläche haben, wie sie dem freien Auge erscheinen, sondern schon unter einer Loupe Facettensprünge zu erkennen geben, und unter einem Mikroscop dann weiter zwischen den durch die Loupe erkennbaren Facetten kleinere und ziemlich gleich grosse, durch die Sprunglinien gebildete Facetten dicht gedrängt nebeneinander entdecken lassen. Stellenweise findet man, dass die grossen Facetten nur an den Grenzen mit kleineren Facetten versehen sind. Die kleinen mikroscopischen Facetten haben die Eigenschaft sich abzublättern und dadurch erzeugt sich die mehlige Bestäubung, mit der sich bekanntlich die Sandarackörner allmälig überdecken, und die man somit bisher irrig einem Aneinanderreiben der Körner zugeschrieben hat. — Das von

Callitris Preisii exsudirte sogenannte ***Pine Gum*** aus Südaustralien zeigt die grossen und kleineren Facetten mit grosser Deutlichkeit, und unter einem Mikroscop erkennt man daran leicht, dass die Bildung der kleineren von den Rändern der grossen gegen die Mitte zu vorwärts schreitet.

Abietineae. Abietineen.

Abietinsäure $= C^{88}H^{124}O^{8} + 2HO$. Diese zuerst von Maly (Jahresb. für 1862 S. 22, für 1864 S. 30 und für 1865 S. 19) als neu aufgestellte und ausführlich chemisch characterisirte Harzsäure scheint, wie ich schon in meinem ersten Referate darüber wegen ihrer Zusammensetzung befürchtete, bis auf Weiteres aus der Reihe der Harzkörper von Abietineen wieder abtreten zu müssen, und jedenfalls nicht die ihr von Maly beigelegte, viele derselben in sich begreifende Rolle zu spielen, wie solches schon Flückiger (Jahresb. für 1867 S. 36) mehrseitig nachwies und Duvernoy (das. für 1868 S. 52) mit der Pimarsäure noch entscheidender fortsetzte. Haben nun auch Flückiger (am angef. O.) und Kraut (Gmelin's Handbuch der organischen Chemie 2. Abth. S. 1743 u. 1997) für amerikanisches Colophon und für das Harz in den Balsamen von Pinus silvestris, Picea vulgaris und Abies pectinata die Abietinsäure anerkannt, so haben beide Chemiker sich dabei offenbar nicht auf eigne chemische Analysen, sondern nur auf die Eigenschaften gestützt, welche Maly viel ausführlicher, als irgend einer seiner Vorgänger, erforscht und vorgelegt hat.

Auf die Arbeit von Duvernoy hatte nämlich Maly (Annal. der Chem. und Pharmac. CXLXIX, 244) einige Bemerkungen folgen lassen, worin er sich gegen die Angaben desselben über seine Resultate zu rechtfertigen und zu vertheidigen sucht, und worin er allerdings anerkennt, dass die Coniferen verschiedene Harzsäuren zu produciren im Stande seyen, worunter er aber die Abietinsäure

als festgestellt behauptet. Aber damit hat er nur eine Revision der vorliegenden Angaben über die Harzsäuren der Abietineen und Kritik derselben von Strecker (Annal. der Chemie und Pharmac. CL, 131) hervorgerufen, worin nachgewiesen wird, dass die Abietinsäure nichts anderes, wie die schon von Unverdorben, Trommsdorff, Siewert etc. festgestellte

Sylvinsäure $= \dot{H} + C^{40}H^{58}O^{3}$ betrifft, welche Maly bekanntlich für ein Verwandlungsproduct von seiner Abietinsäure erklärt, und zwar in einer Weise, dass es Maly schwerlich glücken dürfte, die Eigenthümlichkeit seiner Abietinsäure noch aufrecht zu erhalten. Geringe Abweichungen in den analytischen Resultaten erscheinen Strecker nur als Ungenauigkeiten bei den Analysen, und Differenzen in den Schmelzpunkten sind durch ungleiche physikalische Verhältnisse bedingt, wie Maly sie ja selbst bei verschiedenen Präparaten von seiner vermeintlichen Abietinsäure (z. B. +129° und +165°) grösser fand, wie ein Anderer. — Die

Pimarsäure bleibt dagegen als eine isomerische Modification von der Sylvinsäure bestehen.

Ueber einige Attribute der folgenden *Balsame* von Abietineen und deren Bestandtheile sind von Flückiger (N. Jahrbuch für Pharmacie XXXI, 73) neue Beobachtungen angestellt und deren interessante Resultate mitgetheilt worden. Zunächst bei dem

Balsamum canadense von der Abies balsamea. Derselbe war zwar aus dem Handel entnommen, zeigte sich aber so characteristisch, dass Flückiger an der Echtheit nicht zweifelt. Derselbe hatte 0,9984 specif. Gew. bei +14°,5, mischte sich klar mit Benzol, Chloroform und Aether, aber etwas trübe mit Schwefelkohlenstoff, und Eisessig, absoluter Alkohol und Aceton liessen einen Theil des Harzes darin ungelöst, während Colophonium, venetianischer Terpenthin und der Terpenthin von Picea vulgaris sich in den 3 letzteren Flüssigkeiten klar auflösen. Nun hatten Biot und Soubeiran angegeben, dass der Canada-Balsam nach rechts und das davon abdestillirte flüssige Oel nach links drehe, woraus folgte, dass das Harz des Balsams so viel stärker, wie dieser selbst, nach recht rotiren müsse, um auch die Drehung des Oels noch neutralisiren zu können, was jedoch von B. und S. nicht weiter verfolgt war, nun aber von Flückiger geprüft worden ist. Derselbe zergliederte den Balsam und bekam daraus nach Procenten:

Flüchtiges Oel	24,0
In absolutem Alkohol lösliches Harz	59,8
In Aether, aber nicht in abs. Alkohol, lösliches Harz	16,2

Das flüchtige Oel absorbirte viel Salzsäuregas, lieferte jedoch auch bei völliger Sättigung keine feste Verbindung damit; wurde aber das damit gesättigte Oel nach einem Zusatz von rauchender Salpetersäure gekocht, so sublimirte sich daraus eine Verbindung $= C^{10}H^{16} + HCl$ in schönen Krystallen. Beim Destilliren ging von dem Oel bis zu +160° nur wenig über, der grösste Theil dessel-

ben von 0,8635 specif. Gewicht dagegen bei +167° und der Rest bei +170° und darüber.

Für die Prüfung des Drehungsvermögens wandte Flückiger den von Wild erfundenen und von Hermann & Pfister in Bern noch verbesserten Polaristrobometer (Jahresb. für 1868 S. 379) an, sowie ein Rohr von 50 M.M. Länge und 6,156 C.C. Capacität bei +15° C., und er fand die Ablenkung beim

Balsam selbst	=2°	nach rechts
Oel, welches unter +160° überging . .	=5°,5	„ links
Oel, welches bei +167° abdestillirte . .	=5°,6	„ „
Oel, welches noch bei +170° etc. nachfolgte	=7°,2	„ „
Harz aus dem Balsam	=8°,5	„ rechts

Das Harz war zu dieser Prüfung in seiner halben Gewichtsmenge Benzol aufgelöst worden und rechtfertigte durch seine starke Drehung die Vermuthung von Flückiger augenscheinlich. Aehnliche Verhältnisse zeigten sich ferner auch beim

Terebinthina veneta von Larix europaea. Dieser Balsam ist bekanntlich wohl durchsichtig, aber immer etwas trübe, so dass er für die Prüfung seines Drehungsvermögens mit seiner halben Gewichtsmenge Aceton verdünnt und zur völligen Klärung einige Wochen lang ruhig gestellt werden muss. Das völlig von flüchtigem Oel befreite *Harz* wurde für die optische Prüfung ebenfalls in seiner halben Gewichtsmenge Aceton oder Benzol aufgelöst. Das von dem Balsam abdestillirte flüchtige Oel verwandelte sich allein oder mit Alkohol vermischt beim Sättigen mit Salzsäure leicht und schon in der Kälte grösstentheils in Krystalle von der Zusammensetzung $=C^{10}H^{16}+HCl$. Das Oel wurde durch eine fractionirte Rectification in 8 Portionen getheilt, welche sämmtlich einen verschiedenen Siedepunkt von +155 bis +190° besassen, und die Hauptmenge von dem Oel siedete jedoch bei 157°. Unter +156°,5 war von dem Oel nur wenig abdestillirt. Alle Portionen wurden vor der optischen Prüfung durch Natrium etc. gereinigt, wodurch sie keine Veränderung in dem Drehungsvermögen erfuhren. Das letztere wurde nun gefunden bei dem

Terpenthin selbst	=9°,5	nach rechts
Oel, welches unter +156°,5 abdestillirte	=6°,2	„ links
Oel in allen folgenden Fractionen . .	=6°,4	„ „
Harz des Terpenthins	=12°,6	„ rechts.

Diese Attribute verhalten sich mithin mit denen des vorhergehenden Balsams ganz analog. — Dem *Harz* des venetianischen Terpenthins widmete Flückiger dann noch eine besondere Aufmerksamkeit, um zu erfahren, ob es, wie Maly (Jahresb. für 1864 S. 30; für 1865 S. 19 und 1868 S. 51—52) gefunden zu haben angibt, in seinen Eigenschaften mit der von demselben entdeckten *Abietinsäure* identisch sey, wodurch sich aber diese Identität wenigstens als sehr zweifelhaft herausstellte. Es gelang nämlich in keiner Weise, das Harz in Krystalle zu verwandeln, wie solches mit der Abietinsäure so leicht erfolgt, auch vermochte Flückiger aus dem Terpenthin direct mit kohlensaurem Ammoniak keine kry-

stallisirende Harzsäure auszuziehen. Bekanntlich setzt der venetianische Terpenthin auch bei langer Aufbewahrung keine Krystalle ab. An einem Lärchenstamme hat Flückiger jedoch eine geringe Menge eines krystallisirten Harzes aufgefunden. Jedenfalls erfährt Maly's Behauptung dadurch eine neue Beschränkung. — Aus dem selbst gesammelten

Terebinthina germanica von Picea vulgaris bekam Flückiger ein Oel, welches eine Rotation von 6° nach links zeigte. — Aus dem

Terebinthina argentoratensis von Abies pectinata, welcher wegen seiner schwierigen und spärlichen Gewinnung kaum mehr in den Handel kommt und daher nicht mehr gebraucht wird, erhielt Flückiger dagegen 72,2 Procent Harz, welches nur schwach nach rechts rotirte, und 27,8 Procent eines bei +163° siedenden Oels, welches ein Drehungsvermögen von 8°,5 nach links besass.

Das Verhalten des (gemeinen?) *Terpenthins* gegen Salpetersäure ist von Vogel (Buchn. N. Repert. XVIII, 449) studirt worden. Schon beim schwachen Erwärmen tritt eine heftige Wirkung mit Entwickelung rother Dämpfe ein, und es erzeugt sich ein neues Harz, welches in Wasser etwas mit gelber Farbe löslich ist und daher nicht ohne Verlust ausgewaschen werden kann.

Nach dem Trocknen ist dieses Harz blassgelb, porös, spröde und leicht zerreiblich. Es löst sich in Alkohol und Aether sehr leicht und mit dunkelrother Farbe auf, die Lösung schmeckt bitter und reagirt sauer. Es verbindet sich mit Ammoniak und den Alkalien zu löslichen dunkelrothen Salzen, wodurch es sich als eine Säure darstellt. Es hat 0,817 specif. Gewicht, gibt bei +100° Wasser ab, wird dann bei +175° zähflüssig, bläht sich nun auf und wird zersetzt. Es riecht schwach aromatisch und entwickelt beim Erhitzen mit Kalilauge einen an Campher erinnernden Geruch. Schwefelsäure löst es mit brauner Farbe auf. Die Metallsalze davon sind meist gelblich braun, aber das Kupfersalz ist blassgrün.

Es ist stickstofffrei und bei der Analyse wurde es nach der Formel $C^{36}H^{44}O^{20}$ zusammengesetzt gefunden. Resultate einer weiteren Untersuchung darüber sollen nachfolgen.

Die Producte der trocknen Destillation des *Harzes* von verschiedenen Abietineen, welche Turner für technische Zwecke im Grossen ausführt, sind von Tichborne (Chemical News, July 1869 p. 38) und von Anderson (das. August p. 76) zu untersuchen angefangen worden. Turner erhielt dabei

Harzessenz . . .	5,3	Procent
Schwere Oele . .	64,6	„
Pech	14,4	„
Gase und Wasser .	15,7	„

Die Harzessenz destillirt zuerst davon ab, die schweren Oele folgen darauf aus dem dann bereits entstandenen Colophonium, wobei die erzeugten Gase und das Wasser weggehen, und der

Rückstand ist dann das Pech. Die Versuche darüber betreffen bis jetzt nur die

Harzessenz, welche einen Siedepunkt von +135° besitzt und durch fractionirte Rectification in mehrere homologe Kohlenwasserstoffe und in ein sauerstoffhaltiges Oel, welches Schiel

Colophonon genannt hat, getheilt werden kann. Tichborne hat nun daraus einen Körper isolirt, welchen er

Colophoninhydrat nennt und den er nach seinen Analysen mit der Formel $C^{20}H^{44}O^{6}+2HO$ ausdrückt. Dasselbe ist farblos, geruchlos, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und in Schwefelkohlenstoff, weniger löslich in Benzin. Aus Wasser und Alkohol krystallisirt es in sehr schönen zugespitzten Prismen von ansehnlicher Grösse. Es schmilzt leicht, verliert dabei allmälig seine 2 Atome Wasser, worauf es der Körper ist, welchen Tichborne

Colophonin nennt, zusammengesetzt nach der Formel $C^{20}H^{44}O^{6}$. Dasselbe sublimirt beim stärkern Erhitzen zu ausserordentlich schönen Farrnkrautähnlichen Krystallaggregaten. Diesen Körper hat auch Anderson aus der Harzessenz auskrystallisirt erhalten und er gibt davon an, dass er sich in Wasser, Alkohol und Aether löse, daraus in langen nadelförmigen Prismen krystallisire, aromatisch rieche und etwas scharf schmecke, und durch Salpetersäure in Harz oder durch starke Säure in Oxalsäure verwandelt werde.

Nach der Zusammensetzung und den Eigenschaften dieser beiden Körper will es mir scheinen, wie wenn Tichborne und Anderson hier dieselben Körper in Händen hatten, welche ich (Jahresb. für 1846 S. 107) aus Terpenthinöl mit Salpetersäure etc. hervorbrachte und

Terpin nannte, welcher in gleicher Art beim Erhitzen 2HO verliert etc. Aber Tichborne erklärt seine Körper als damit nur isomerisch.

Urticineae. Urticineen.

Humulus Lupulus. Ueber das sogenannte *Lupulin* oder Hopfenmehl als wirksamer Theil des Hopfens theilt Rump (Archiv der Pharmac. CLXXXIX, 232) sehr beachtenswerthe Erfahrungen mit: Alles Lupulin, welches der Handel darbietet, ist der von Hopfenböden gesammelte Staub (weil sich ein directes Absieben nicht rentiren würde) und daher mit Sand etc. immer sehr verunreinigt, wovon es durch wiederholtes Abstäuben und Absieben nur theilweise insoweit befreit werden kann, dass es davon wenigstens noch 16 Procent beigemengt behält, und solches zwischen den Zähnen und im Mörser leicht zu erkennen gibt. Auch das von Hopfenzapfen abgesiebte Lupulin ist nie frei von Sand und Staub. Vollständig kann man beide Beimischungen wohl durch Schlämmen mit Wasser von dem Lupulin entfernen, wobei daraus nur wenig von dem Bitterstoff ausgezogen wird, worauf es aber nach dem Trocknen verändert und jedenfalls sehr verschlechtert erscheint.

Anderseits erinnert Rump daran, dass das frische reine Hopfenmehl ein goldgelbes, klebriges und an warme Hände sich an-

hängendes Pulver sey, was beim Aufbewahren allmälig dunkler, trockner im Anfühlen und schwächer im Geruch werde.

Alle diese Uebelstände veranlassten ihn zu versuchen, ob sich nicht ein haltbares, constantes und für die medicinische Anwendung geeignetes Präparat herstellen lasse, und ein solches glaubt er in einem syrupförmigen Extract gefunden zu haben, welches er

Extractum Lupulini aethereum nennt, und welches einfach auf die Weise erhalten wird, dass man ein frisches, durch Abstäuben und Absieben möglichst von Sand und Staub gereinigtes Hopfenmehl mit der 3fachen Menge Schwefeläther übergiesst, einige Stunden lang unter öfterem Durchschütteln damit maceriren lässt, dann filtrirt, den Rückstand so lange mit Aether nachwäscht, bis derselbe sich beim Durchgange nicht mehr färbt, und das Filtrat soweit destillirend verdunstet, bis das rückständige Extract beim Erkalten eine dünne Syrupconsistenz bekommt. Man erhält davon so viel, dass es mit dem reinsten Lupulin im Gewicht gleich kommen würde, und soll eine gleichmässige Anwendung gestatten, am besten in Gestalt von Pillen, oder mit Zuckerpulver verrieben, aber nicht in flüssiger Form, weil es wegen seiner klebrigen Beschaffenheit im Schlunde anhaften würde.

Der Aether zieht alles Wirksame so aus, dass das mit Aether erschöpfte Lupulin ganz geschmacklos ist. Die von Dr. Duckworth im „British med. Journ." empfohlene

Tinctura Lupulini ammoniata, welche durch Extrahiren von 2 Unzen Lupulin mit 1 Pint Spiritus ammon. arom. bereitet werden soll, hat nach Rump zweierlei Fehler, nämlich den unnützen Zusatz von aromatischen Oelen und den zu grossen Gehalt an Ammoniak.

Polygoneae. Polygoneen.

Rumex aquaticus. Die Früchte dieses Ampfers werden nach Hirschberg (N. Jahrbuch für Pharmacie XXX, 330) von den Bewohnern am Thüringer Walde

Halbpferd genannt und zur Bereitung eines Thee's gegen hartnäckige Durchfälle als Hausmittel verwandt.

Rheum. Nachdem der Apotheker Palm zu Taschkent im asiatischen Russland (Pharmac. Zeitschrift für Russland VIII, 458) an einige der im Jahresberichte für 1845 S. 29 mitgetheilten Nachrichten über die sogenannte

Taschkent-Rhabarber erinnert hat (wonach dieselbe, gleichwie Kron-Rhabarber, dort nicht mehr angebracht wird und wegen Ausfall der letzteren auch nicht mehr vorkommen kann), gibt er speciellere Nachrichten und Beschreibungen von 2 Sorten der

Radix Rhei pontici s. sibirici oder der Rhapontik, welche gegenwärtig in Taschkent massenhaft angebracht werden, und deren Stammpflanzen in den Steppen, Gärten, Gräben und an Zäunen des mittleren Asiens reichlich verbreitet vorkommen.

Die *eine* Sorte davon, welche in den Monaten Mai, Juny und July ausgegraben und frisch angebracht wird, bildet 6 bis 10 Zoll

lange und oben zuweilen 3 Zoll dicke, spindelförmige Wurzeln, die auf einem Querschnitt 3 verschiedene Schichten zeigen, nämlich a) einen gelben Kern oder Markkörper, b) eine bräunlich marmorirte oder mit röthlichen Adern excentrisch durchzogene Grundmasse, welche den grössten und wichtigsten Theil der Wurzel ausmacht, und c) eine gelbe Rindensubstanz. Die Wurzel ist sehr reich an Chrysophansäure, in Folge welcher Schnittflächen derselben durch Kalilauge sofort schön und dunkel violett werden. Sie riecht rhabarberartig, schmeckt bitter und adstringirend, knirscht nicht zwischen den Zähnen. Jod färbt eine Schnittfläche der Wurzel tief braun.

Die Pflanze, welche diese Wurzel liefert, hat mehr krause ovale Blätter und aus dem Wurzelkopf derselben entspringen zugleich mehrere Blattstengel. Dieselbe zeigt sich mehr an trocknen Orten (und scheint Rheum Rhaponticum zu seyn).

Die *andere* Sorte besitzt ungefähr dieselbe Grösse, ist aber innen völlig weiss und erscheint nur die Rindensubstanz nach aussen hin etwas gelblich, wird jedoch an der Luft allmälig gelb. Die Wurzel zeigt keine wahre Kernschicht, sondern a) eine weisse und die grösste Fläche eines Querschnitts einnehmende Grundmasse, b) eine 6 bis 8 Linien fassende Holzschicht, und c) eine weisse, nach aussen gelbliche Rindenschicht. Die Wurzel schmeckt nur wenig Rhapontik-artig, aber sehr adstringirend, und färbt sich auch durch Eisenchlorid sogleich schwarz. Der frische Querschnitt wird durch Befeuchten mit Kalilauge gelb, dann allmälig dunkler und zuletzt schwarzbraun, und durch Jod braun gefärbt. Sie enthält demnach kaum Chrysophansäure, aber dagegen sehr viele Gerbsäure.

Die mehr an nassen Plätzen wachsende Stammpflanze dieser Wurzel wird 2 bis 3 Fuss hoch, entwickelt nur einen, selten 2 bis 3 Blattstengel, die Blätter sind mehr zugespitzt, zuweilen 1 Fuss und darüber lang und in der Jugend mit einem rothen Mittelnerv versehen. — So weit sich nach allen diesen sehr unbefriedigenden Angaben und Beschreibungen urtheilen lässt, hat diese letzte Wurzel eine andere Rheum-Art zum Ursprunge, während Palm sie als eine Varietät von der der ersteren Wurzel anzunehmen scheint, worüber er dort an Ort und Stelle leicht sichere Auskunft zu geben Gelegenheit haben würde.

Schliesslich bemerkt Palm, dass die Asiaten diese Rhabarberwurzeln auch anwenden, um Schafleder und Zeugstoffe sehr dauerhaft gelb zu färben.

Emodin. Dieser zuerst von Warren de la Rue & Müller (Jahresb. für 1856 S. 16) als Bestandtheil der Rhabarber aufgestellte, nach der Formel $C^{40}H^{30}O^{13}$ zusammengesetzt befundene, aber von Grothe (Jahresb. für 1867 S. 47) für wasserhaltige Chrysophansäure erklärte Körper scheint nach einer neuen Angabe von Rochleder (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin II, 373) doch wirklich zu existiren. Bekanntlich fanden die Ent-

decker diesen Körper in dem Absatze, welchen die Tinctura Rhei aquosa beim Aufbewahren ausscheidet, indem sie den Absatz mit Benzin in der Siedhitze auszogen und dadurch angeblich ein Gemisch von Chrysophansäure und dem Emodin erhielten, was sie dann durch eine besondere Behandlung in diese beiden Stoffe theilten. Rochleder gibt nun an, dass man dieses Gemisch viel leichter und vollständiger theilen könne, wenn man es mit einer Lösung von kohlensaurem Natron koche, indem dabei die Chrysophansäure fast völlig ungelöst bleibe, während sich das Emodin darin völlig und mit blutrother Farbe löse, aus welcher Lösung es sich nun durch Säuren in amorphen gelben Flocken wieder ausscheide, welche durch Umkrystallisiren mit siedendem 80procentigen Alkohol rein erhalten würden. In gleicher Art wird das Emodin auch aus der Chrysophansäure abgeschieden erhalten, die auf gewöhnliche Weise aus der Rhabarber gewonnen wird, und welche immer ziemlich bedeutende Mengen von dem Emodin beigemischt enthalten soll.

Rochleder gibt übrigens von dem so isolirten Emodin weiter nichts an, als dass es nicht so hellgelb sey, wie die Chrysophansäure, sondern einen Stich ins Orangenfarbige besitze, und dass er bei einer Elementar-Analyse desselben dieselben Zahlen erhalten habe, wie die Entdecker, welche letzteren daraus die oben erwähnte nicht gerade wahrscheinlich aussehende Formel berechnet haben.

Uebrigens will es fast scheinen, wie wenn dieses Emodin den Körper betreffe, welchen Kubly (Jahresb. für 1867 S. 43) unter dem Namen

Chrysophan aufgestellt, beschrieben und nach der Formel $C^{32}H^{36}O^{16}$ zusammengesetzt gefunden hat und woraus durch Abspaltung von Zucker die Chrysophansäure $= C^{20}H^{16}O^{6}$ hervorgehen soll. Was nun diese Zusammensetzungsformel der

Chrysophansäure anbetrifft, so ist sie bekanntlich von Rochleder & Heldt (Jahresb. für 1843 S. 88) dafür aufgestellt und darauf von Schlossberger & Döpping bestätigt worden, aber dadurch in Frage gestellt gewesen, dass Gerhardt die Resultate der Analysen dieser Chemiker zu der Formel $C^{28}H^{20}O^{8}$ berechnen zu müssen glaubte.

Nun aber wollen Graebe & Liebermann (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin I, 104) gefunden haben, dass die Chrysophansäure aus Rhabarber, wenn man sie mit Zinkstaub destillirt, den Kohlenwasserstoff hervorbringt, welcher schon lange unter dem Namen *Anthracen* $= C^{28}H^{20}$ bekannt und der wegen seiner Verwandlungsfähigkeit in Alizarin (vrgl. weiter unten „Rubia tinctorum") kürzlich höchst wichtig geworden ist, und folgern sie daraus, dass die Chrysophansäure wahrscheinlich nach der Formel $C^{28}H^{16}O^{8}$ zusammengesetzt seyn werde. Da jedoch diese Formel noch mehr von den analytischen Resultaten abweicht, wie die von Gerhardt, so hat Rochleder (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin II, 373) die Chryso-

phansäure aufs Neue völlig rein dargestellt und sie auf ihre Zusammensetzung geprüft, und dabei hat er gefunden, dass dieselbe, wenn man sie wie bei seiner früheren Analyse dazu nur bei +100° trocknet, noch etwas Wasser zurückhält, welches erst in einem Strom von Kohlensäuregas bei +110 bis 115° daraus weggeht. Als er sie nun wieder bei +100° getrocknet analysirte, bekam er dieselben Resultate wie früher, und eine bei +115° getrocknete Säure gab bei der Analyse der Gerhardt'schen Formel völlig entsprechende Resultate. Die Menge von Wasser, welche die bei +100° getrocknete Säure nachher noch verliert, wenn man sie der Temperatur von +115° aussetzt, ist übrigens so gering, dass sie der Formel $(C^{28}H^{20}O^{8})^{2}+\dot{H}$ entspricht, welche demnach für die bei +100° getrocknete Säure anzunehmen seyn würde.

Abgesehen von dem Wasser differirt diese Formel von der von Graebe & Liebermann um 4 Atome oder 2 Aequivalente Wasserstoff, welche die Letzteren weniger darin annehmen, und welche die Vermuthung derselben nicht zu rechtfertigen scheinen.

Mir will es übrigens dabei noch gar nicht als erwiesen scheinen, dass zu diesen Analysen und Versuchen immer einerlei Körper vorgelegen haben, dass somit die Chrysophansäure aus Flechten und aus Rhabarber wohl genetisch zusammenhängen und unter Umständen auch wohl als gleiche Körper auftreten können, dass sie aber entweder in den beiden verschiedenen Materialien noch eine ungleiche Bedeutung haben, oder durch die Bereitungsweise mehr oder weniger verändert werden, namentlich wenn man dazu sehr basische Oxyde (Kalk, Kali) anwendet, wodurch bekanntlich die eigenthümlichen Säuren der Flechten so leicht verändert werden, wie die S. 28 angeführte Patellarsäure wieder ein neues Beispiel dafür darbietet.

Laurineae. Laurineen.

Nectandra Rodiaei Schomb. Bekanntlich suchte es Maclagan (Jahresb. für 1843 S. 104) wahrscheinlich zu machen, dass diese von Schomburgk botanisch characterisirte Laurinee die Quelle der sogenannten

Cortex Bebeeru sey, welche Ableitung aber dann wiederholt und mit verschiedenen Gründen angezweifelt worden ist, nämlich von Batka (Jahresb. für 1851 S. 42), von Walz (Jahresb. für 1860 S. 75), wovon sie der Erstere dem Myroxylon peruiferum und der Letztere einer Euphorbiacee zuschreiben zu sollen glaubten, und von Berg in seiner Pharmacognosie, der sie im anatomischen Bau nicht damit übereinstimmend gefunden haben will. Flückiger (N. Jahrbuch der Pharmac. XXXI, 268) stellt nun eine gründliche Characteristik dieser Rinde in Aussicht und bemerkt schon vorläufig, dass jene Autoren nicht berechtigt gewesen seyen, die Abstammung derselben von der Nectandra Rodiaei in Abrede zu stellen, und dass es richtiger sey, die Rinde

Cortex Bibiru zu nennen, weil der sie liefernde Baum im britischen Guiana von den Eingeborenen *Bibiru* genannt werde, in Folge dessen Flückiger auch den für die darin erkannte Base den bisherigen Namen

Bebeerin in *Bibirin* verändert wissen will. Inzwischen werden beide Namen in der Folge wohl ganz wegfallen und nur der Geschichte wegen als Synonyme von *Buxin* beibehalten bleiben, nachdem Flückiger, wie ich weiter unten im Artikel „Cissampelos Pareira“ referiren werde, nachgewiesen hat, dass Bibirin, Pelosin, Paricin und Buxin ein und dieselbe Base betreffen, welchen des Prioritätsrechts wegen der Name Buxin zuerkannt werden muss.

Inzwischen haben Maclagan & Gamgee (Pharmac. Journ. and Transact. 2. Ser. XI, 19) gefunden, dass das von der Britischen Pharmacopoe aufgenommene

Bebeerinum sulphuricum $= C^{36}H^{42}NO^{6} + \dot{H}\dddot{S}$, wenn man es nach Vorschrift derselben bereite, kein reines Bebeerinsalz ist, sondern daneben noch das schwefelsaure Salz von einer organischen Base enthält, welche sie

Nectandrin nennen und welche sie auch nach der Formel $C^{40}H^{46}NO^{8}$ zusammengesetzt gefunden haben. Diese Base wird leicht erhalten, wenn man das nach der Pharmacopoe bereitete, oder im Handel vorkommende schwefelsaure Salz auflöst, die Lösung mit Alkali fällt, den Niederschlag auswäscht, trocknet und mit Chloroform behandelt, worin sich das Nectandrin auflöst mit Zurücklassung des eigentlichen Bebeerins. Beim Verdunsten der abgeschiedenen Chloroformlösung bleibt dann das Nectandrin rein zurück.

Das Nectandrin ist ein weisses amorphes Pulver, schmeckt intensiv bitter, schmilzt in Wasser, wenn man es damit zum Sieden erhitzt, bedarf 25000 Theile Aether zur Lösung (Bebeerin nur 104,2 Theile), und bildet mit concentrirter Schwefelsäure eine Lösung, die durch etwas hineingeworfenes Mangansuperoxyd eine prächtig grüne Farbe annimmt, welche nachher in sehr schön Violett übergeht (ähnlich wie beim Strychnin). — Das von dem Nectandrin befreite

Bebeerin ist viel leichter löslich in kaltem und heissem Wasser, wie das Nectandrin, aber unlöslich in Chloroform. Es schmeckt bitter und adstringirend, und setzt sich aus einer heissen Lösung (in Wasser?) beim Erkalten in gelben Warzen ab.

Ausserdem sind Maclagan & Gamgee in dem schwefelsauren Bebeerin noch einer dritten Base auf die Spur gekommen, deren genauere Characteristik sie einer neuen Mittheilung vorbehalten.

In seiner vorhin erwähnten Abhandlung hatte endlich Flückiger gesagt, dass eine ihm durch Hanbury zugekommene Probe von dem sogenannten „Sulphate de Bibirine“ von Macfarlane sehr unrein gewesen sey und nur eine sehr unbedeutende Menge des reinen Bibirins geliefert habe. Gegen diese Beschuldigung sucht sich nun Macfarlane (Pharmac. Journ. and Transact. 2.

Ser. XI, 288) damit zu vertheidigen, dass sein Präparat ganz nach Vorschrift der Pharmacopoe bereitet sey, und dass ein Laborant nicht für die Beschaffenheit eines Products verantwortlich wäre, wenn er es nur richtig dargestellt habe. Man müsse hier also zwischen einem pharmaceutischen Präparat und einem chemisch reinem Körper gehörig unterscheiden. Das Präparat nach der Pharmacopoe erkennt übrigens Macfarlane selbst als ein sehr gemengtes Product an, worin man nur den Gehalt an Bebeerin kenne, dessen übrigen Bestandtheile aber noch zu erforschen seyen (nach dem Vorhergehenden haben nun auch schon Maclagan & Gamgee einen neuen Körper, das *Nectandrin* darin gefunden, und weitere Erforschungen darüber in Aussicht gestellt).

Synanthereae. Synanthereen.

Lactuca elongata Mühlbg. Bekanntlich verwendet man vorschriftsmässig zur Bereitung des sogenannten

Lactucariums sowohl die Lactuca virosa als auch die Lactuca sativa, ohne im Handel und in Apotheken die Differenzen der Producte von beiden Lactuca-Arten durch Namen etc. immer genau zu berücksichtigen, so dass auch Lactuca Scariola und die von Aubergier empfohlene Lactuca altissima stellenweise dazu mit gedient haben können, während man in Nordamerika, wo jene Lactuca-Arten fehlen und daher angebaut werden müssten, das Präparat aus der in Pensylvanien wild vorkommenden Lactuca elongata (Spielart von L. canadensis L.?) erzielte, bis Aubergier (Jahresb. für 1842 S. 464) angab, dass er daraus, gleichwie auch aus Lactuca stricta und L. acuminata nur ein fade süss schmeckendes und unwirksames Lactucarium erhalten habe und sie daher in der nordamerikanischen Pharmacopoe gestrichen wurde, um dafür Lactuca virosa und Lactuca sativa vorzuschreiben. Maisch (Proceedings of the Americ. Pharm. Association 1868 S. 405) zeigt nun, dass Aubergier bei seinen Versuchen dadurch getäuscht worden seyn kann, dass er die frische Pflanze zerquetschen, dann in bekannter Weise unter Beihülfe von etwas Wasser den Saft auspressen und daraus in bekannter Weise ein sogenanntes *Thridaceum* herstellen liess; denn als er so operirte, zeigte sich, dass der ausgepresste, durch Erhitzen und Coliren von Eiweiss befreite Saft, nur süsslich und nicht bitter schmeckte, während der Presskuchen den anhaltend bitteren Geschmack von Lactucarium besass, der wirksame Bestandtheil also darin ungelöst zurückgeblieben war (dies verdient somit auch bei unseren Lactuca virosa und L. sativa geprüft zu werden, weil sich dabei das, allerdings fast allgemein verlassene Thridaceum davon vielleicht eben so nutzlos und verwerflich herausstellen könnte. Inzwischen könnte Aubergier auch die Entwickelungsstufe der Lactuca elongata nicht gehörig berücksichtigt haben, da wir wissen, dass wenigstens in der Lactuca sativa und L. virosa der narkotisch wirksame Bestandtheil sich erst zur Zeit der Blüthe erzeugt).

Maisch verwandte nämlich Anfangs September wild und kräftig bis 6—8 Fuss hoch herangewachsene, Blätter, Blüthen und auch schon theilweise reife Samen tragende Exemplare der Lactuca elongata und sammelte den aus in den Stengel gemachten Einschnitten hervorfliessenden Milchsaft, vermochte daraus aber nur ein Lactucarium herzustellen, welches nach den pharmacologischen Prüfungen zon Dr. Müller sich zwar eben so wirksam zeigte, wie das aus Lactica sativa und L. virosa, welches aber in seinen physikalischen Eigenschaften so verschieden davon war, dass man es leicht davon unterscheiden kann, und dass er es daher

Lactucarium americanum nennt, indem der Milchsaft schon wenige Minuten nach dem Hervorsickern gelatinirte, so dass er leicht mit einer Messerklinge abgenommen werden konnte, und es dann unmöglich war, durch Trocknen eine so gleichförmige Masse daraus zu erzielen, in welcher das europäische Lactucarium bekannt ist. Der gelatinirte Saft lieferte davon bei 3 Bereitungen 22,13; 24 und 32,23 Procent.

Das erzielte Lactucarium bestand nämlich aus unregelmässigen tief runzlichen und rissigen, graubräunlichen Stücken, schmeckte anhaltend bitter, roch widrig narkotisch, jedoch etwas milder und von dem des Handels etwas abweichend. Es war zäher wie das deutsche und englische und konnte daher nicht zum Pulver zerrieben werden. Verdünnter Alkohol löste daraus 37,5 Procent auf, während das deutsche 36 und das englische 44 Procent löslicher Bestandtheile daran abgibt, aber Maisch urtheilt gewiss richtig in der Annahme, dass die Güte von der Menge der in Alkohol löslichen Bestandtheile nicht allein abhänge, weil auch bei dem analogen Opium der Gehalt an Morphin in keinem bestimmten Verhältnisse zu den löslichen Körpern darin stehe. Als dann Maisch aus diesem Lactucarium den im Jahresberichte für 1845 S, 190 angeführten

Syrupus Lactucarii mit der Abänderung bereitete, dass er das Lactucarium dazu nicht mit Wasser, sondern mit schwachem Weingeist auszog, bekam er einen Syrup, der bei den pharmacologischen Versuchen von Dr. Da Costa und Dr. Müller zwar völlig anwendbar befunden wurde, der aber nicht so haltbar war, wie der aus europäischem Lactucarium.

Ob daher das aus der Lactuca elongata bereitete Lactucarium nicht bloss in Amerika, sondern auch, was weniger der Fall seyn dürfte, in andern Ländern eine Aufnahme als Heilmittel finden werde oder, wie Maisch andeutet, ob sich aus der frischen oder trocknen Pflanze nicht ein anderes werthvolles Arzneimittel herstellen lasse, muss natürlich weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Scrophularineae. Scrophularineen.

Digitalis purpurea. Die Frage, ob die amerikanische oder die europäische *Digitalis* wirksamer sey, ist von Duffield (Proceedings of the Americ. Pharmac. Association 1869 S. 413) durch Bestim-

mung des Gehalts an *Digitalin* in der in Amerika, England und Deutschland gewachsenen Digitalis zu entscheiden gesucht worden. Zu diesem Endzweck lieferte ihm die Firma Schieffelin & C. das getrocknete Digitaliskraut aus den 3 eben erwähnten Localitäten und er verwandte davon je 7000 Grammen, um daraus nach der Methode von Wittstein (Jahresb. für 1859 S. 31), wie dieselbe von der amerikanischen Pharmacopoe etwas verändert aufgenommen ist, das Digitalin in folgender Weise darzustellen:

Das Kraut wurde gepulvert, das Pulver mit einer Mischung von 1 Gallon und 3 Unzen eines 86procentigen Alkohol und 2 Drachmen Essigsäure kalt deplacirend ausgezogen, der Auszug durch Destillation aus einem Wasserbade von Alkohol befreit, der Rückstand mit einer Mischung von 4 Unzen Wasser und 1/2 Drachme Essigsäure behandelt, die Lösung filtrirt, das Filtrat mit Thierkohle digerirt, wieder filtrirt, das Filtrat bis zu 1 Pinte mit Wasser verdünnt, mit Ammoniakliquor nahezu neutralisirt und mit der Lösung von 80 Gran Gallusgerbsäure in 3 Unzen Wasser versetzt. Das dadurch ausgeschiedene gerbsaure Digitalin wurde mit Wasser gewaschen, darauf mit 1 Drachme Bleiglätte und 1 Unze Alkohol sehr innig zusammengerieben, die Mischung in eine Flasche gebracht, der Mörser mit Spiritus nachgespült, bis die Mischung dadurch auf 4 Unzen gebracht war, 1 Stunde lang bei +70° digerirt, dann mit 1 Drachme Thierkohle behandelt, filtrirt, von dem Filtrat der Spiritus abdestillirt und der Rückstand bei höchstens +46° verdunstet und endlich völlig getrocknet. Das so erhaltene Digitalin betrug für die

Amerikanische Digitalis	=0,930	Proc.
Englische „	=0,908	„
Deutsche „	=0,807	„

Das nach obiger Methode dargestellte Digitalin war wohl für den Arzneigebrauch genügend, aber nicht ganz rein, inzwischen wegen seiner gleichen Herstellung wohl geeignet, den ungleichen Werth der 3 Digitalis-Proben so vorzustellen, dass die deutsche die schlechteste und die amerikanische die beste wäre. Inzwischen sucht Duffield die Differenz dadurch zu erklären, dass, da die beiden letzten Proben bloss aus Blättern, die amerikanische Digitalis aber aus Blättern und den Stengeln der Pflanze bestanden, die Stengel reicher an Digitalin seyen, wie die Blätter, und dass man daher die Blätter mit den Stengeln für die medicinische Anwendung einsammeln müsse.

Inzwischen dürfte jene Differenz auch wohl noch andere Gründe haben, namentlich ungleiche Zeit der Einsammlung und der Aufbewahrung etc. etc.

Nach Nativelle sollen nämlich, wie weiter unten in der Pharmacie beim „Digitalinum“ mitgetheilt werden wird, die Digitalisblätter reicher an dem wirksamen *Digitalin* seyn, wenn man sie der Pflanze kurz vor der Entwickelung des Blüthenschafts entnimmt, als wenn man sie davon früher oder später einsammelt.

Inzwischen hat Schneider (Schweiz. Wochenschr. f. Pharmac. 1869 S. 360) ganz entgegengesetzte und nach mehrseitigen Angaben von Anderen auch wahrscheinlicher aussehende Erfahrungen gemacht. Im Schwarzwalde Ende Mai oder Anfang Juny von *blühenden* Pflanzen gesammelte und sorgfältig getrocknete Blätter hatten zwar ein schönes Ansehen, gaben aber ein Infusum, worin Gerbsäure und Kaliumeisencyanür keine intensive Reactionen auf Digitalin hervorbrachten.

Als ihm dann aber ein ehemaliger Apotheker nach dessen immer geübter Sitte am Ende August und zu Anfang September gesammelte und gut getrocknete Digitalisblätter zusandte, fand er dieselben nicht allein im Ansehen untadelhaft, sondern dieselben gaben auch ein Infusum, welches viel stärker gefärbt war, stärker roch und schmeckte, und worin nicht allein Gerbsäure sogleich einen dicken Niederschlag, sondern auch Kaliumeisencyanür nach 10 bis 12 Minuten eine starke Trübung hervorbrachte. Diese vortrefflichen Blätter waren die, Ende August und Anfang September gesammelten Rosetten von Stöcken der Pflanzen, welche erst im nächsten Frühjahre ihren Blüthenschaft entwickeln, und solche Blätter müssen daher auch für den Arzneigebrauch gesammelt werden!

Labiatae. Labiaten.

Pogostemon Patchouly. In dem im Jahresberichte für 1849 S. 87 angegebenen sogenannten

Patchoulyöl hat Gal (Compt. rend. LXVIII, 406) ein krystallisirbares Stearopten gefunden und

Patchoulycampher genannt. Derselbe setzt sich beim Aufbewahren allmälig, namentlich durch Abkühlen von selbst daraus ab, und hat Gal gefunden, dass eine Entwässerung das Ausscheiden befördert.

Dieser Campher ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether, und krystallisirt daraus leicht in grossen, farblosen hexagonalen Prismen. Er schmilzt zwischen +54° und +55°, siedet und sublimirt unverändert bei +296°, und hat 1,051 specif. Gewicht bei +4°,5. Er besitzt ein Rotationsvermögen nach Links (während der Borneocampher nach Rechts rotirt, und ist nach der Formel $C^{30}H^{56}O^{2}$ zusammengesetzt, in Folge dessen Gal ihn als homolog mit dem Borneocampher betrachtet.

Beim Erhitzen mit Chlorzink auf +248 bis 252° gehen 2 Atome Wasser daraus weg, während ein flüssiger Kohlenwasserstoff von der Formel $C^{30}H^{52}$ davon abdestillirt.

Das *Patchoulyöl* selbst lässt sich bei +282 bis +294° fast vollständig überdestilliren, und der in dieser Temperatur davon abdestillirende Theil hat dieselbe Zusammensetzung, wie der daraus abgeschiedene Campher, auch gibt er beim Destilliren mit Zinkchlorür denselben Kohlenwasserstoff, wie dieser, und erzeugt sich somit der Campher aus dem Oel durch blosse isomerische Umformung, worin ein neues interessantes Phänomen besteht.

Convolvulaceae. Convolvulaceen.

Ueber die drastisch wirkenden *Harze* der *Convolvulaceen* ist von Dr. Köhler und G. Zwicke (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXII, 1—21) eine dieselben in verschiedenen Richtungen behandelnde interessante Arbeit mitgetheilt worden, woraus der Letztere den pharmacologischen Theil zum Gegenstande seiner Inaugural-Dissertation: „die wirksamen Bestandtheile der Convolvulaceen *Convolvulin* und *Jalapin* in historischer, chemischer und physiologischer Hinsicht. Von G. Zwicke. Halle 1869" gemacht hat, und woraus ich hier nur über den rein pharmacognostischen Theil referiren kann, indem ich dabei die schönen Resultate, welche Kayser, Mayer und Spirgatis bei ihren Forschungen über die Eigenschaften und elementare Zusammensetzung derselben, wie sie in den vorhergehenden Jahresberichten immer ausführlich mitgetheilt wurden, als bekannt voraussetzen darf.

Nach einer historischen Einleitung über die vorzugsweise noch gebräuchlichen Substanzen aus der Familie der Convolvulaceen in mehrfacher Beziehung legen sie die Resultate vor, welche Köhler bei einer hauptsächlich in der Absicht unternommenen Prüfung der Eigenschaften des *Convolvulins* und *Jalapins* erhalten hat, um darauf eine chemische Ermittelung derselben in thierischen Flüssigkeiten und in Leichentheilen gründen zu können. Das Wichtigste davon besteht im Folgenden:

Das *Convolvulin* löst sich auch schon in der Kälte sehr leicht in Alkohol auf und wird daraus durch Wasser und Aether wieder abgeschieden. Chloroform löst es nur in geringer Menge auf, während Amyl-Alkohol und Schwefelkohlenstoff, namentlich in der Siedhitze etwas mehr davon aufnehmen. In Wasser, Aether, Benzin, Petroleumäther und in Glycerin ist es ganz unlöslich. Durch seine Unlöslichkeit in Aether wird die Trennung desselben von Jalapin und Cambogiasäure (Gummigutt) und durch die Unlöslichkeit in Benzin und Petroleumäther die von Colocynthin und Elaterin ziemlich genügend möglich.

Aus einer Lösung in *Alkalien* wird das Convolvulin durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Amyl-Alkohol nur theilweise, mit Aether nur spurweise und mit Benzin und Petroleumäther gar nicht ausgezogen. Aus einer Lösung in *Säuren* wird das Convolvulin durch Schütteln mit Chloroform und Amyl-Alkohol nur spurweise, aber mit Aether, Benzin und Petroleumäther gar nicht ausgezogen. — Aus einem Gemisch von Convolvulin mit dem Harz des Lärchenschwamms wird man daher das letztere, wenn auch etwas schwierig, mit Benzin extrahiren können. Das Myrrhenharz ist in Schwefelkohlenstoff weit leichter löslich als das Convolvulin. Da das Convolvulin in kaustischen fixen Alkalien wohl ziemlich leicht löslich ist, so ist es doch in einfach- und doppelt-kohlensauren Alkalien selbst beim Kochen absolut unlöslich, und kann man daher durch die letzteren das Aloeharz

und das Colocynthin, welche darin löslich sind, sehr gut von dem Convolvulin trennen.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Convolvulin schon in der Kalte mit amaranthrother Farbe auf, und nach etwa 10 Stunden verblasst die Farbe unter Abscheidung violettbrauner unlöslicher Klümpchen und mit Entwickelung des Geruchs nach Buttersäure oder Rautenöl. Setzt man der amaranthrothen Lösung in Schwefelsäure etwas festes Kalibichromat zu, so geht die Farbe in Braunviolett und hierauf durch Salpetersäure in Gelb über. Salpetersäure löst das Convolvulin ohne Färbung und beim Verdunsten gibt die Lösung einen gelben Rückstand, der mit Schwefelsäure, wie das Convolvulin vorher, schön roth wird. Beim Verdunsten des Convolvulins mit Salzsäure bleibt ein grauer in Wasser schwer löslicher Rückstand, der sich durch Schwefelsäure kirschroth färbt. Beim Verdunsten mit Phosphorsäure zeigt sich keine auffallende Reaction. Die Lösung des Convolvulins in *Essigsäure* ist völlig farblos und gibt folgende Reactionen:

a. Durch Bleizucker, Chlorbarium, Goldchlorid, Platinchlorid, Kaliumeisencyanür, Kaliumeisencyanid, Zinnchlorür und andere Metallsalze, Pikrinsäure, Kaliumbijodat und die übrigen Gruppenreagentien der Alkaloide bringen keine Fällung hervor.

b. Gerbsäure, Quecksilbercyanid, Chlorzink, salpetersaures Silberoxyd und Kaliumeisencyanür bringen nur Trübungen hervor.

c. Alaun gibt einen Niederschlag, der fein zertheiltes Convolvulin ist, was langsam zu Harztropfen zusammensintert.

Eine Lösung des Convolvulins in Alkohol zeigt dagegen folgende Reactionen:

a. Salpetersaures Silberoxyd erzeugt einen weissen Niederschlag, der nicht zusammenbackt, sich nicht beim Kochen und in Salpetersäure löst, aber von Ammoniak aufgenommen wird, und der sich im Lichte rasch schwärzt.

b. Alle übrigen in Alkohol löslichen Metallsalze, sowie Gerbsäure und Rhodankalium fällen nicht.

c. Das *Jalapin* (bez. Scammonin) löst sich ebenfalls in Alkohol, aber auch in Aether, Amyl-Alkohol und Chloroform leicht auf, schwieriger in Benzin, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther, und gar nicht in Wasser und in Glycerin.

Aus einer Lösung in Alkalien wird es durch Schütteln mit Aether, Amyl-Alkohol und Chloroform leicht, mit Schwefelkohlenstoff schwerer, mit Benzin sehr schwer und mit Petroleumäther gar nicht ausgezogen.

Aus einer Lösung in Säuren wird Convolvulin mit Aether, Amyl-Alkohol und Chloroform leicht, mit Benzin spurweise und mit Petroleumäther gar nicht extrahirt.

Von fixen Alkalien und von starkem Ammoniakliquor wird das Convolvulin aufgelöst, dagegen nicht von einfach- und doppeltkohlensauren Alkalien, welche letzteren dagegen Aloeharz auflösen.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Convolvulin schon in der Kälte aufgelöst und die Lösung wird in 30 bis 40 Minuten

amaranthroth, worauf sie allmälig und bei einem Zusatz von Wasser sogleich unter Abscheidung von öligen und nach Rautenöl riechenden Tropfen verblasst. Beim Verdunsten wird dagegen die rothe Lösung orangeroth. Durch festes Kalibichromat färbt sich die Lösung des Convolvulins in Schwefelsäure erst rothgelb und später gelb. Alle diese Mischungen werden durch Salpetersäure, besonders beim Erwärmen völlig entfärbt.

Salpetersäure löst das Jalapin mit vorübergehend braungelber Färbung kalt langsam, warm aber rasch auf, und die Lösung hinterlässt beim Verdunsten einen gelben, in Wasser unlöslichen Rückstand, der sich mit concentrirter Schwefelsäure nicht roth färbt.

Salzsäure löst beim Kochen das Convolvulin rasch auf und die Lösung gibt beim Verdunsten einen braunen, sauren Rückstand, der durch concentrirte Schwefelsäure ziemlich rein kirschroth gefärbt wird. Phosphorsäure bewirkt keine characteristische Färbung. Die Lösung des Jalapins in *Essigsäure* gibt folgende Reactionen:

a. Bleizucker, Bleiessig, essigsaures und schwefelsaures Kupferoxyd, Goldchlorid, Platinchlorid, Chlorzink, Chlorbarium, Kaliumeisencyanür, Kaliumeisencyanid und die Gruppenreagentien der Alkaloide fällen sie nicht.

b. Alaun und Gerbsäure bringen darin nur Trübungen hervor, und salpetersaures Silberoxyd verhält sich hier eben so wie gegen eine Lösung von Convolvulin.

Die Lösung des Jalapins in Alkohol verhält sich gegen Reagentien wie folgt:

a. Essigsaures Bleioxyd, essigsaures Kupferoxyd, essigsaures Zinkoxyd, Eisenchlorür, Quecksilberchlorid, Rhodankalium und sämmtliche die Gegenwart der Alkaloide, Glucoside oder giftige Pflanzenstoffe überhaupt anzeigende Reagentien verhalten sich indifferent.

b. Eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul gibt einen weisslichen, käsigen, beim Erhitzen unlöslichen, in heisser Salpetersäure löslichen Niederschlag.

c. Salpetersaures Silberoxyd erzeugt einen weissgrauen, zusammensinternden Niederschlag, der sich in Ammoniak, aber nicht selbst in heisser Salpetersäure löst, und der sich im Lichte langsam schwärzt.

Auf diese Ergebnisse gestützt formulirt Köhler die Differenz zwischen Convolvulin und Jalapin kurz und übersichtlich in der folgenden Art:

Convolvulin	*Jalapin*
1) löst sich nicht in Aether und wird selbst durch diesen aus der Lösung in Alkohol gefällt.	1) ist in Alkohol und in Aether gut löslich.
2) ist in Benzin ganz unlöslich.	2) löst sich in Benzin wiewohl schwer auf und wird dadurch auch, wenigstens zu nachweisbaren Mengen aus alkalischer Lösung ausgezogen.

Convolvulin	*Jalapin*
3) gibt mit Salpetersäure verdampft einen Rückstand, der sich mit concentrirter Schwefelsäure roth färbt.	3) gibt mit Salpetersäure verdampft einen Rückstand, der sich mit concentrirter Schwefelsäure nicht roth färbt.
4) wird aus seiner Lösung in Essigsäure durch Alaun gefällt.	4) wird aus seiner Lösung in Essigsäure durch Alaun nicht gefällt.
5) wird aus seiner Lösung in Alkohol nicht durch salpetersaures Quecksilberoxydul gefällt.	5) wird aus seiner Lösung in Alkohol durch salpetersaures Quecksilberoxydul voluminös und käsig gefällt und der Niederschlag ist in der Siedhitze unlöslich.
6) gibt in seiner Lösung mit Alkohol durch salpetersaures Silberoxyd einen sich nicht zusammenballenden, pulverförmigen und am Lichte sofort schwarz werdenden Niederschlag.	6) gibt in seiner Lösung mit Alkohol durch salpetersaures Silberoxyd einen sich zusammenballenden, käsigen, weissgrauen und im Lichte sich nur langsam schwärzenden Niederschlag.

Convolvulus Jalapa. Aus Nachrichten über diese Winde und die davon gebräuchliche *Jalapenwurzel* von Naphegyi (The Philadelphia medical und surgical Reporter XVIII, 343) erfahren wir, warum diese Wurzel in neuerer Zeit immer kleiner, schlechter, seltener und theurer in unseren Handel gekommen ist, und wie durch Cultur der Pflanze in der Umgegend von Mexico eine Abhülfe dieser Uebelstände in Aussicht steht.

Bekanntlich hat die Jalapenwinde, wie schon im Jahresberichte für 1867 S. 55 angegeben wurde, nicht in der unmittelbaren Nähe der Stadt Jalapa ihre natürliche Heimath, sondern etwa 30 Meilen davon entfernt, wo sie unter der im Uebrigen prachtvollen Vegetation zerstreut und uncultivirt vorkommt und eine bescheidene Rolle spielt. In früherer Zeit haben die Eingeborenen nur grosse Wurzeln von älteren Pflanzen ausgegraben, auf Dächern ihrer Wohnungen in der Sonne getrocknet und dann zu kleineren Partieen, das Pfund zu 15 bis 20 Cents berechnet, in den nächsten Magazinen gegen Geld und Kleidungsstücke ausgetauscht, von wo sie dann nach Vera Cruz geschafft wurde, um von hier, das Pfund zu 1 Dollar berechnet, nach Europa versandt zu werden. In Folge einer grösseren Nachfrage haben die Eingeborenen später auch die kleinen Wurzeln von jungen Pflanzen mit ausgegraben und dadurch gleichsam eine Ausrottung der Jalapenwinde begonnen und fortgesetzt.

Als nun dem Kaiser Maximilian dieser Verfall eines seiner Landesproducte bekannt geworden war, erliess er ein Gesetz an die Präfecten in der Umgegend von Jalapa, um hier eine systematische Cultur der Jalapenwinde ins Leben zu rufen, in Folge dessen Naphegyi 1865 nicht allein eine Anleitung dazu verfasste

und in einer mexikanischen Zeitung veröffentlichte, sondern selbst auch einen Culturversuch im Kleinen machte, der ihm Wurzeln lieferte, welche nach Versuchen von Prof. Don Leopold Rio de la Loza in jeder Beziehung der natürlichen Jalape völlig gleich waren. Seit der Zeit wird nun von europäischen Gartenbesitzern die Cultur der Jalapenwinde in der Umgegend von der Hauptstadt Mexico im ausgedehnten Maassstabe so erfolgreich betrieben, dass die erzielten Wurzeln bereits in den Handel gesetzt werden. An den genannten Localitäten dürfte der Anbau der Jalapenwinde auch wohl am glücklichsten und lukrativsten betrieben werden können.

Als Naphegyi hierauf sich nach Nordamerika und zwar in die Nähe von New York übergesiedelt hatte, unternahm er auch hier Culturversuche mit der Jalapenwinde, welche in der Art gelangen, dass er bereits im frischen Zustande 3 und 4 Unzen schwere Wurzeln erzielt hat, und dass es sich daraus ergibt, wie auch in Nordamerika die Cultur dieser Pflanze erfolgreich betrieben werden kann.

Solaneae. Solaneen.

Atropa Belladonna. Unter der Leitung von Dragendorff hat Günther (Pharmac. Zeitschrift für Russland VIII, 89) die *Wurzel*. *Stengel*, *Blätter*, *unreifen Früchte*, *reifen Früchte* und *Samen* der im botanischen Garten zu Dorpat *cultivirten Tollkirsche* auf ihren Gehalt an Atropin sorgfältig geprüft, bei einzelnen jener Theile nach dem Titrirverfahren von Mayer (Jahresb. für 1863 S. 135) zur Vergleichung, und bei allen durch die folgende Behandlung:

Die frisch eingesammelten Theile wurden zerkleinert, zweimal nach einander mit der 10fachen Menge Wassers (dem für je 50 Grammen der angewandten Substanz 3 Tropfen Schwefelsäurehydrat zugesetzt worden waren) bei 30 bis 40° ausgezogen, jedesmal colirt und ausgepresst. Beide Colaturen wurden vermischt, auf einem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz verdunstet, der Rückstand mit der 3fachen Volummenge Alkohol vermischt und damit 24 Stunden lang unter öfterem Durchschütteln an einen warmen Ort gestellt. Dann wurde die Flüssigkeit von den durch den Alkohol ausgeschiedenen Substanzen klar abfiltrirt, der Alkohol vorsichtig abdestillirt, der Rückstand auf einem Wasserbade (von je 50 Grammen Substanz) auf 30 bis 60 Grammen weiter verdunstet, um allen Alkohol völlig zu entfernen, und das nun sauer reagirende Liquidum mit Petroleumäther ausgeschüttelt, um daraus färbende und harzige Stoffe auszuziehen. Die von dem Petroleumäther befreite Flüssigkeit wurde darauf mit Ammoniak neutralisirt und 2 Mal nach einander mit Chloroform ausgeschüttelt, die beiden gesammelten und vermischten Chloroform-Auszüge zur Befreiung von Ammoniaksalzen mit Wasser geschüttelt, dieses wieder abgenommen und die Chloroformlösung anfangs destillirend und zuletzt auf

einem tarirten Uhrglase vorsichtig verdunsten gelassen, wobei nun das Atropin zurückblieb, dessen Menge sich aus dem Wiederwägen des Uhrglases und Abziehen seines eigenen Gewichts ergab.

In dieser Weise bekam Günther das Atropin aus den Blättern, reifen und unreifen Früchten und der Wurzel in Gestalt einer fast farblosen, strahlig krystallinischen Masse, aus den Stengeln dagegen nur amorph. Aus der folgenden Uebersicht, worin (a) die zur Prüfung angewandte Quantität der Substanz in Grammen, (b) den Wassergehalt derselben in Procenten, (c) die erhaltene Menge von Atropin in Procenten für die trockne Substanz und (d) die durch Titrirung gefundene Menge von Atropin in Procenten für die trockne Substanz in Grammen berechnet ausdrückt, sind nun die Resultate vergleichend zu übersehen:

	(a)	(b)	(c)	(d)
Wurzel	64	70,60	0,210	—
Stengel	50	71,10	0,146	—
Blätter	50	75,70	0,838	0,828
Unreife Früchte	50	79,76	0,955	0,955
Reife Früchte	50	74,60	0,821	0,805
Samen	40	70,60	0,407	—

Bei einer Beurtheilung dieser Resultate muss als sehr wesentlich berücksichtigt werden, dass die angewandten Theile im *Anfange von September* von cultivirter Belladonna eingesammelt worden waren, indem sich daraus der in der Wurzel gefundene so geringe Gehalt an Atropin im Vergleich zu den Blättern erklärt, da er zur Zeit der Blüthe nach Schroff (Jahresb. für 1852 S. 45) in der Wurzel und auch in den Blättern doppelt so gross seyn soll, wie im Frühjahr und Herbst, aber darum scheint Geiger, den Angaben von Schroff entgegen, doch Recht zu haben, indem er in den Blättern relativ mehr Atropin fand, wie in der Wurzel; oder ist das neue Resultat durch die Cultur der Pflanze bedingt? Wildwachsende Belladonna stand Günther nicht zu Gebote und wünscht er daher, dass seine Versuche mit derselben, wo sie natürlich wachse, zur Vergleichung von Anderen ausgeführt würden, aber wünschenswerth wäre es noch, dass diese Prüfungen einerseits mit der wildwachsenden Belladonna nicht allein zur Zeit der Fruchtreife sondern auch zur Zeit der Blüthe mit den dann daran vorhandenen Theilen, und anderseits auch mit der cultivirten Belladonna zur Blüthezeit ausgeführt werden, um dadurch alle Widersprüche und Zeitfragen aufzuklären.

Aus Günther's Resultaten erfahren wir ferner, wie die Früchte der Belladonna bekanntlich so giftig seyn können, und wie sie als die an Atropin reichsten Theile derselben vielleicht das vortheilhafteste Material zur Bereitung des Atropins darzubieten scheinen, und endlich, dass alle Theile der Belladonna mehr oder weniger Atropin enthalten und entsprechend giftig sind.

Datura Stramonium. In gleicher Weise, wie die Belladonna, hat Günther auch die Wurzel, Stengel, Blätter und Samen des

Stechapfels aus Gartenboden auf ihren Gehalt an Daturin untersucht. Alle diese Theile waren im September, also zur Zeit der Fruchtreife eingesammelt worden, und die damit erhaltenen Resultate ergeben sich aus der folgenden Uebersicht, worin die dem (a), (b), (c) und (d) untergestellten Zahlen dieselbe Bedeutung haben wie im Vorhergehenden bei der Belladonna, nur dass hier der Stechapfel und bei den Zahlen unter (c) und (d) Daturin zu verstehen ist:

	(a)	(b)	(c)	(d)
Wurzel	34	63,7	0,065	—
Stengel	50	70,8	0,063	—
Blätter	50	74,9	0,307	0,169
Samen	50	29,8	0,365	0,318

woraus folgt, dass man schon immer nicht ohne Grund gerade die Daturin-reichsten Theile dieser Solanee angewandt hat und in neuerer Zeit besonders den Samen bevorzugt. Das dabei erhaltene Daturin war amorph und ein wenig gelblich, was von einem geringen Gehalt an Harz herrührte.

Die hier und vorhin bei der Belladonna erhaltenen Zahlenwerthe vom Daturin und vom Atropin weisen schliesslich aus, dass die Titrirmethode von Mayer keine so genauen Resultate gibt, wie die von Günther angewandte Methode, so dass diese wohl die zuverlässigste von allen bisher vorgeschlagenen zu seyn scheint.

Hyoscyamus niger. Eine ähnliche, aber viel weiter ausgedehnte Untersuchung, wie Günther nach dem Vorhergehenden mit Atropa Belladonna und Datura Stramonium ausgeführt hat, ist von Thorey auch mit den verschiedenen Theilen der *Bilsenpflanze* vorgenommen worden. Die eben so interessanten als wichtigen Resultate derselben werde ich weiter unten in der Pharmacie beim „Hyoscyaminum" referiren, so dass mir hier nur noch die Bestimmungen des Gehalts an *fettem Oel* im

Semen Hyoscyami nigri von verschiedenen Localitäten, welche bei dem Hyoscyamin specieller angegeben worden sind, und von verschiedenem Alter vorzuführen übrig geblieben sind. Er fand nämlich in dem Bilsensamen aus

Pleskau im Jahr 1867	25,86 Proc.
Pleskau „ „ 1868	27,23 „
Mütta „ „ 1867	25,20 „
Mütta „ „ 1868	25,85 „
Botanischem Garten zu Dorpat im Jahr 1868 . .	26,25 „
Plahnen im Jahr 1868	25,31 „
Blankenburg im Jahr 1868	26,20 „
einer Dorpater Apotheke, bereits einige Jahre alt	23,71 „
Botanischem Garten zu Dorpat, 2 Jahre alt . .	23,19 „

und kann man daher wohl annehmen, dass der Bilsensamen im Durchschnitt $^1/_4$ seines Gewichts an fettem Oel enthält, und dass dieser Gehalt mit dem Aelterwerden allmälig darin etwas abnimmt.

Hyoscyamus albus. Bei Gelegenheit seiner schönen Untersuchung des Hyoscyamus niger, worüber ich in der Pharmacie beim

„Hyoscyaminum“ ausführlich und im Vorhergehenden noch nachträglich referirt habe, hat Thorey auch den *weissen Bilsen* zur Vergleichung mit in den Kreis seiner Forschungen gezogen, wozu ihm jedoch nur im botanischen Garten zu Dorpat cultivirte Pflanzen zu Gebote standen.

Es geht daraus hervor, dass dieser weisse Bilsen nicht ohne Grund von alten Aerzten dem schwarzen Bilsen vorgezogen worden ist, und auch noch in den Ländern, worin er statt des schwarzen Bilsen wächst (Italien, Griechenland, Frankreich etc.), verwandt wird, weil er reicher an Hyoscyamin ist, ungeachtet dasselbe nur in der cultivirten Pflanze bestimmt werden konnte. Wegen seiner Vorzüge ist der weisse Bilsen früher bekanntlich auch in Deutschland etc. verlangt worden, aber schon lange, demnach mit Unrecht, in Vergessenheit gerathen.

Den Gehalt an *Hyoscyamin* und an *Salpeter* in den verschiedenen Theilen des weissen Bilsen auf 3 verschiedenen Entwickelungsstufen ergibt die folgende tabellarische Uebersicht nach Procenten:

		Hyoscyamin:		Salpeter:	
		a	b	a	b
Blüthenlose Pflanzen (am 1. July)	Blätter	0,091	0,588	0,205	1,325
	Stengel	0,002	0,012	0,019	0,078
	Wurzel	0,038	0,128	0,016	0,054
Theils blühende und theils fructificirende Pflanzen (am 15. August)	Blätter	0,056	0,359	0,215	1,378
	Stengel	0,009	0,036	0,018	0,072
	Wurzel	0,054	0,146	0,012	0,039
	Früchte + Samen	0,112	0,575	0,036	0,184
Pflanzen mit völlig reifen Früchten (am 16. Sptbr.)	Blätter	0,040	0,211	0,209	1,104
	Stengel	0,011	0,027	0,017	0,041
	Wurzel	0,047	0,106	0,010	0,022
	Früchte + Samen	0,120	0,162	0,037	0,039
Reife Samen		—	0,120	—	—

In den mit a überschriebenen Rubriken gelten die Procente für die frischen und in den mit b bezeichneten Rubriken für die trocknen Substanzen.

Die Folgerungen daraus sind ganz denen analog, wie sie für Hyoscyamus niger in der Pharmacie beim „Hyoscyaminum“ vorgelegt worden sind. Die Blätter sind auch hier vor dem Blühen an *Hyoscyamin* am reichsten; während des Blühens und anfangenden Fructificirens tritt darin der Gehalt an Hyoscyamin gegen die Früchte bedeutend und bei der völligen Reife der Samen noch auffallender zurück. Die Samen des weissen Bilsen sind überhaupt reicher an Hyoscyamin, wie die Blätter desselben in allen Stadien. Ebenso ist der Same des weissen Bilsen reicher an Hyoscyamin, wie der des schwarzen Bilsen, weshalb die Anwendung und Bevorzugung des ersteren nicht unbegründet vorliegt.

Die Blätter sind vor dem Blühen reicher an *Salpeter*, wie Stengel und Wurzeln, wogegen es sich mit dessen Gehalt während des Blühens und Fructificirens gerade umgekehrt verhält, wie bei

Hyoscyamus niger, indem dann der Gehalt an Salpeter in den Blättern grösser und in den Wurzeln vermindert worden ist. Bei der Reife der Samen nimmt der Gehalt an Salpeter in der Wurzel, den Stengeln und den Blättern ab, und bleibt, wie bei Hyoscyamus niger in den Samen am geringsten.

Den Gehalt an *fettem Oel* in dem Samen von Hyoscyamus albus fand Thorey zu 28,1 Procent.

Im „Pharmaceut. Journ. and Transact. 2. Ser. XI, 234" wird sehr begründet nachgewiesen, dass wir ganz unrichtig *Hyoscyamus* schreiben, und dass dafür das Wort *Hyocyamus* angenommen werden müsse.

Gentianeae. Gentianeen.

Ophelia Chirata Grieseb. Von dieser ostindischen und uns zuerst durch Roxbourgh 1814 bekannt gewordenen Gentianee, welche auch Gentiana Chirayta, Agathotes Chirayta etc. getauft worden ist, und von welcher bisher nur zuweilen einmal die mehr oder weniger zerbrochenen und meist entblätterten Stengel, die sogenannten

Stipites Chiraytae versuchsweise zur Einführung in unseren Arzneischatz nach Europa gekommen sind, hat Flückiger (Archiv der Pharmacie CLXXXIX, 229) durch Hanbury eine ansehnliche Quantität ganzer, d. h. aus Wurzeln und Stengeln mit Blättern, Blüthen und Früchten bestehender Exemplare von frischer und vortrefflicher Beschaffenheit erhalten und dadurch Gelegenheit gehabt, diese Pflanze nicht allein ausführlicher pharmacognostisch zu characterisiren und statistische Bemerkungen darüber anzureihen, sondern auch eine genügende Portion davon an Prof. Ludwig in Jena zu einer chemischen Analyse einzusenden, welche letztere dann auch von dem Assistenten desselben H. Höhn mit interessanten Resultaten ausgeführt worden ist, über die ich gleich nachher referiren werde.

Flückiger weist nach, dass diese Pflanze schon Tausend Jahre vor Christus von den Kiratas in Nordindien als Heilmittel gebraucht worden ist, dass sie auch jetzt noch in Indien einen bedeutenden Ruf geniesst und daher auch in der Pharmacopoea of India von 1868 einen Platz gefunden hat, dass aber die Versuche zu einer Einführung in andere Länder bisher ziemlich erfolglos geblieben sind, und wie sie für deutsche Länder nur in ausführlicheren Pharmacognosieen figurirt, ist bekannt. Von den neuesten Pharmacopoeen in England (1867) und in Nordamerika (1867) ist sie zwar aufgenommen worden, scheint aber dennoch auch in diesen Ländern nur vereinzelt angewandt zu werden (vrgl. Jahresb. für 1842 S. 264). Auch ist mit diesem Gewächs schon mal im Jahr 1837 in Brighton ein merkwürdiger Betrug versucht worden, indem ein gewisser Mowbray ankündigte, darin eine eigenthümliche organische Base entdeckt zu haben, welche er *Chiraytin* nannte und welche er in Gestalt eines schwefelsauren Salzes als

ein sicheres Fiebermittel sehr theuer in den Handel setzte (London medical Gaz. 1837 Oct. p. 173), worauf aber Schweitzer (Pharmac. Centralblatt 1838 S. 18) bald zeigte, dass dieses Salz nur schwefelsaures Chinin aus Chinarinde war, und dass von diesem Chinin in den Chiraytastengeln keine Spur vorkommt. — Flückiger beschreibt diese Gentianee nun in folgender Art:

Die holzigen *Stengel* erreichen eine Länge von 2 bis 3 Fuss und die Dicke von 1/4 Zoll, sind unten cylindrisch und in Entfernungen von 1 1/2 bis 3 oder 4 Zoll knotig gegliedert, und in ihrem oberen Theile stumpf vierkantig mit herablaufenden Leistchen. Ihre Farbe schwankt zwischen braungelb und dunkelpurpurroth, die Verzweigungen sind mehr grünlich oder graulich braun. Die *Wurzel* ist häufig 2 bis 4 Zoll lang und doppelt so dick, wie der Stengel, meist eine einfache mit wenig zahlreichen Fasern versehene Pfahlwurzel. Stärkere Wurzeln zeigen eine knieförmige Biegung. Die Stengel entspringen vorwiegend einzeln aus der Wurzel, zuweilen entwickeln sich aber daraus auch mehrere Stengel. Diese Stengel verzweigen sich nach oben ganz ähnlich wie unsere Erythraea Centaurium, und gehen in eine reiche Trugdolde aus. Die Einfügung der Blätter und Blüthen lässt sich ebenfalls mit der Er. Centaurium vergleichen. Die unteren *Blätter* erreichen eine Länge von 3 Centimeter und eine Breite von 7 Millimeter, und nehmen nach Oben rasch an Grösse ab. Alle Blätter sind spitz, lanzettlich, ganzrandig, an der Basis herzförmig und, wie die ganze Pflanze kahl. Je nach ihrer Grösse zeigen sie 3, 5 oder 7 Nerven. Jede Gabel der Scheindolde ist mit 2 Stützblättchen versehen. Die gelbe, viertheilige und radförmige *Blumenkrone* ist etwa 4 Millimeter lang, am Grunde etwas drüsig. Der *Kelch* ist viel kürzer wie die Blumenkrone. Die Frucht ist eine einfächerige, an der Spitze zweiklappig aufspringende Kapsel mit zahlreichen kleinen Samen. Alle Theile dieser Gentianee schmecken bitter, nur nicht der mit einem ansehnlichen Mark versehene Holzkörper der stärksten Stengel.

Bei der oben angedeuteten chemischen Untersuchung hat Höhn ausser anderen Bestandtheilen zwei eigenthümliche bitter schmeckende Körper gefunden und diese *Chiratin* und *Opheliasäure* genannt, und kommen dieselben in allen Theilen dieser Gentianee vor. Das Chiratin beträgt darin nur wenig, die Opheliasäure dagegen relativ um so mehr. Das Chiratin hat eine complexe Natur und spaltet sich durch den Einfluss von Salzsäure in die Opheliasäure und in eine harzige Substanz, welche *Chiratogenin* genannt worden ist, und glaubt Höhn daraus folgern zu dürfen, dass in der Pflanze ursprünglich nur das Chiratin erzeugt und dieses dann bei der Vegetation einem grossen Theil nach in Opheliasäure und in dieses Chiratogenin verwandelt werde (aber dann dürfte die Pflanze auch diesen letzteren Körper als natürlichen Bestandtheil in entsprechender Menge enthalten, Ref.). — Das

Chiratin wurde nach mehreren Reinigungsversuchen aus der Lösung in Alkohol beim Verdunsten in dunkelgelben harzigen

Tropfen abgeschieden, welche allmälig fest und krümlig-krystallinisch wurden, aber auch bei einer 300fachen Vergrösserung als nur gelb gefärbte Tröpfchen erschienen, an denen sich eine Andeutung von krystallinischer Textur und den Stärkekörnern ähnliche Schichtungen erkennen liessen. Aus Aether konnte es nicht deutlicher krystallisirt erhalten werden. Zerrieben bildet es ein hellgelbes Pulver, schmeckt intensiv und lange anhaltend bitter, ist sehr hyproscopisch, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether, reagirt völlig neutral, wird durch Gerbsäure stark und weissflockig gefällt. Es ist kein Glucosid und reducirt die Trommer'sche Zuckerprobeflüssigkeit nicht.

Bei der Elementar-Analyse wurde es nach der Formel $C^{52}H^{96}O^{30}$ zusammengesetzt gefunden.

Wie schon oben angedeutet, spaltet sich dieses Chiratin durch den Einfluss von Salzsäure in Opheliasäure und in Chiratogenin nach folgender Gleichung:

$$C^{52}H^{96}O^{30} = \begin{cases} 4HO \\ C^{26}H^{40}O^{20} \\ C^{26}H^{48}O^{6} \end{cases}$$

unter Ausscheidung von 4 Atomen Wasser. — Die

Opheliasäure $= C^{26}H^{40}O^{20}$ konnte nur als ein gelbbrauner Syrup erhalten und dieser nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Sie schmeckt säuerlich und gleich darauf intensiv bitter, riecht eigenthümlich und an Enzian erinnernd, reagirt sauer, löst sich leicht, wiewohl etwas trübe, in Wasser, klar dagegen in Alkohol und in einem Gemisch von Alkohol und Aether. Die Lösung in Wasser reducirt beim Erwärmen rasch die Trommer'sche Zuckerprobeflüssigkeit, sowie auch eine Lösung von Silberoxyd in Ammoniakliquor, färbt sich durch Alkalien dunkler, wird durch *Eisenchlorid* röthlichgelb, durch *Kupfervitriol* schmutzig grünlich und durch Bleizucker und Bleiessig schön gelb gefällt. Mit Bleioxyd und Baryt konnten nur amorphe Salze erzielt werden. — Dass diese Säure auch natürlich in der Pflanze fertig gebildet vorkommt, ist bereits oben erwähnt worden. — Das

Chiratogenin $= C^{26}H^{48}O^{6}$ ist eine gelbbraune, bitter schmeckende und unkrystallisirbare Masse, welche sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol löste, neutral reagirte, durch Gerbsäure nicht gefällt wurde, und welche auf die Trommer'sche Zuckerprobeflüssigkeit nicht reducirend wirkte.

Von dem *Chiratin* bekam Höhn aus den Wurzeln und Stengeln 0,0219 und aus dem Kraut 0,044 Procent. Die Opheliasäure ist nicht quantitativ bestimmt. Ausser diesen Bestandtheilen fand Derselbe in dieser Gentianee noch einen *syrupartigen Zucker*, eine *wachsartige Substanz*, eine unbestimmte Säure und einen grünlich gelben, mikroscopisch krystallinischen Farbstoff.

Endlich untersuchte Höhn auch noch die Asche, von welcher die lufttrocknen Stengel 3,24 und das lufttrockne Kraut 6,61 Proc. gaben, und in beiden fand er nach Procenten aus

	Stengeln:	Kraut:
Kohlensaures Kali	39,05	31,69
Schwefelsaures Kali	6,88	5,96
Chlorkalium	4,67	5,65
Kohlensaures Natron	10,36	4,67
Phosphorsaurer Kalk	17,86	26,21
Kohlensaurer Kalk	1,52	0,74
Kalkerde	0,17	3,02
Talkerde	11,44	7,60
Eisenoxyd	2,01	3,33
Thonerde	1,47	4,36
Kieselerde	4,02	6,24

Rubiaceae. Rubiaceen.

Rubia tinctorum. Bekanntlich hatte Strecker (Jahresb. für 1850 S. 24) schon vor 18 Jahren theils nach eignen Analysen und theils nach Berechnungen der analytischen Resultate seiner Vorgänger die Zusammensetzung des

wasserhaltigen Alizarins mit $C^{20}H^{12}O^{6}+4HO$
wasserfreien „ „ $C^{20}H^{12}O^{6}$
wasserhaltigen Purpurins „ $C^{18}H^{12}O^{6}+HO$
wasserfreien „ „ $C^{18}H^{12}O^{6}$

ausgedrückt, welche Formeln mit denen seiner Vorgänger, namentlich mit denen von Schunck (Jahresb. für 1848 S. 23) nicht übereinstimmten, und welche dann seit der Zeit von seinen Nachfolgern Debus, Rochleder, Gerhard, Bolley, Stenhouse, Schiffert & Schützenberger (Jahresb. für 1851 S. 49; für 1864 S. 57 und für 1868 S. 75) bald bestätigt bald durch andere ersetzt wurden, wodurch eine grosse Unsicherheit entstanden war, wessen Zusammensetzungsformeln die richtigen seyen, und aus den folgenden neuen Verhandlungen darüber folgt nun, dass sie sämmtlich nicht richtig waren, und dass die von Schunck für das Alizarin aufgestellte Formel (wasserfreie und rothe $=C^{14}H^{10}O^{4}$ und für das wasserhaltige orangefarbige $=C^{14}H^{10}O^{4}+3HO$) jedenfalls schon die richtigste gewesen ist, indem sie sich ja nur um einen etwas zu grossen Wasserstoffgehalt von derjenigen unterscheidet, welche nach dem Folgenden nun wohl als ganz festgestellt angesehen werden muss.

Zunächst gibt nämlich Strecker (Zeitschrift für Chemie N. F. IV, 263) an, dass er die von ihm für Alizarin und Purpurin früher aufgestellten Formeln schon seit 1864 selbst bezweifelt und daher beide Körper in seinem Laboratorium wiederholt und mit Sorgfalt von Dr. Städel analysiren gelassen habe, mit Resultaten, nach denen die Zusammensetzung des

wasserhaltigen Alizarins mit $C^{28}H^{16}O^{8}+6HO$
wasserfreien „ „ $C^{28}H^{16}O^{8}$
wasserhaltigen Purpurins „ $C^{28}H^{16}O^{10}+(2HO?)$
wasserfreien „ „ $C^{28}H^{16}O^{10}$

vorzustellen sey und dieselbe auch noch durch einige Verwandlungsproducte völlig bestätigt werde. — Das *Purpurin* enthält demnach nur 2 Atome Sauerstoff mehr und ist daher ein wahres *Oxy-alizarin*. Diese Resultate hatte Strecker auch in seinem bereits 1866 erschienenen kurzen Lehrbuche der Chemie aufgenommen, wodurch sie gerade nicht zur allgemeinen Kunde gekommen waren, und er theilte sie nun in der genannten Zeitschrift mit, als ihm die erste Mittheilung einiger der Resultate bekannt wurden, zu welchen Graebe & Liebermann (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin I, 104 und II, 14 & 332) bei ihren Untersuchungen des Alizarins und Purpurins gekommen waren, und welche seine neuen Formeln nun wohl ausser allen Zweifel zu setzen geeignet sind.

Graebe & Liebermann fanden, dass sowohl Alizarin als auch Purpurin, wenn man sie mit Zinkstaub mischt und erhitzt, ein Sublimat von *Anthracen* $= C^{28}H^{20}$ liefern, und folgern daraus, dass beide Farbstoffe in ihren Formeln C^{28} einschliessen müssen, dass also die von Strecker für sie neu aufgestellten Formeln nun als völlig richtig angesehen werden können. Strecker gibt übrigens nicht an, wie viel Krystallwasser das krystallisirte Purpurin enthält und habe ich demselben in der obigen Uebersicht fraglich nur so viel Wasser zugelegt, wie zu seiner Verwandlung in Anthracen jedenfalls erforderlich seyn würde, dessen Erzeugung aus dem Alizarin und aus dem Purpurin sich wahrscheinlich nach den folgenden beiden Gleichungen erklären lässt:

$$\frac{C^{28}H^{16}O^{8}+6HO}{10Zn} = \left\{\begin{matrix}4HO\\10ZnO\\C^{28}H^{20}\end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad \frac{C^{28}H^{16}O^{10}+2HO}{12Zn} = \left\{\begin{matrix}12ZnO\\C^{28}H^{20}\end{matrix}\right.$$

demzufolge das Zink aus beiden allen Sauerstoff wegnimmt und ausserdem noch 2 Atome Wasser zersetzt und dessen Wasserstoff den übrig gebliebenen Kohlenwasserstoff $= C^{28}H^{16}$ assimilirt zu Anthracen $= C^{28}H^{20}$.

Aber Graebe & Liebermann sind, wie vorauszusehen war, dabei nicht stehen geblieben, sondern jene einfachen Reactionen mussten natürlich auch zu Versuchen anregen, die beiden Farbstoffe in umgekehrter Art wieder aus Anthracen zu regeneriren, wobei es sich ganz einfach darum handelt, diesem Anthracen die eingesetzten 4H wieder zu nehmen und dem Rest $= C^{28}H^{16}$ für das Alizarin 8 und für das Purpurin 10 Atome Sauerstoff zu assimiliren, und in ihrer zweiten Mittheilung kündigten sie schon an, dass ihnen die künstliche Erzeugung des

Alizarins mit Anthracen aus Steinkohlentheer bereits völlig geglückt sey, ohne aber das Verfahren zu verrathen, weil sie, wie aus ihrer dritten Mittheilung hervorgeht, auf die gewiss höchst lukrative Production des Alizarins im Grossen sogleich ein Patent genommen hatten, und erst, nachdem dieses öffentlich bekannt geworden war, gaben sie in ihrer dritten Mittheilung mehrere Wege an, auf welchen die Verwandlung erreicht werden kann, aber alle kommen darauf zurück, dass man den Anthracen zunächst in

Dibromanthrachinon $= C^{28}H^{12}Br^{2}O^{4}$ verwandelt, dieses dann mit concentrirter Kalilauge sich in Wasser, Bromkalium und alizarinsaures Kali umsetzen lässt und daraus mit z. B. Schwefelsäure das Alizarin ausfällt, wie folgende Gleichung klar stellt:

$$\left.\frac{C^{28}H^{12}Br^{2}O^{4}}{4\dot{K}\dot{H}}\right\} = \left\{\begin{array}{l}4HO+2KBr\\ \hline \left.\frac{\dot{K}^{2}+C^{28}H^{12}O^{6}}{2\dot{H}\ddot{S}}\right\} = \left\{\frac{2\dot{K}\ddot{S}}{C^{28}H^{16}O^{8}}\right.\end{array}\right.$$

Die Reaction des Kalis auf das Dibromanthrachinon erfolgt bei $+170^{\circ}$, indem die Masse eine dunkelblaue Farbe annimmt. Nach vollendeter Reaction löst sie sich dann in Wasser mit schön violetter Farbe und Schwefelsäure oder andere Säuren fällen nun das erzeugte Alizarin. Die Bereitung des Dibromanthrachinons aus dem Anthracen kann auf mehrfache Weise geschehen:

a) Das Anthracen wird mit Salpetersäure oder anderen Oxydationsmitteln in das aus Anderson's Versuchen bekannte ***Anthrachinon*** oder Oxanthracen $= C^{28}H^{16}O^{4}$ und dieses wiederum durch Erhitzen bis zu $+100^{\circ}$ mit Brom in das Dibromanthrachinon verwandelt:

$$\left.\frac{C^{28}H^{20}}{O^{6}}\right\} = \left\{\begin{array}{l}2HO\\ \left.\frac{C^{28}H^{16}O^{4}}{Br^{4}}\right\} = \left\{\frac{2HBr}{C^{28}H^{12}Br^{2}O^{4}}\right.\end{array}\right.$$

b) Man lässt dem Anthracen so viel Brom aufnehmen, bis es sich damit in Dibromanthracen $= C^{28}H^{16}Br^{2}$ verwandelt hat, und kocht diesen Körper mit Salpetersäure, bis sich nach

$$\left.\frac{C^{28}H^{16}Br^{2}}{2\ddot{N}}\right\} = \left\{\begin{array}{l}2Br\\ 2NO^{3}\\ C^{28}H^{16}O^{4}\end{array}\right.$$

daraus unter Entwickelung von Bromdampf und salpetriger Säure das Anthrachinon erzeugt hat, welches hierauf mit Brom, gleichwie in a), in Dibromanthrachinon verwandelt wird.

Auch aus den von Anderson dargestellten höheren Bromverbindungen vom Anthracen kann in ähnlicher Art das Dibromanthrachinon hergestellt werden, aber für die practische Herstellung des Alizarins wird Niemand das Brom verschwenden, daher ich deren specielle Behandlung hier übergehe.

Das auf diese Weise künstlich hergestellte Alizarin besass alle Eigenschaften des natürlichen aus Krapp.

Das Brom kann bei den im Vorstehenden angeführten Reactionen auch durch Chlor ersetzt werden, aber mit Brom gelingen die Reactionen viel leichter und vollständiger. Das Brom kann ja auch immer wieder gewonnen werden.

In Folge dieser Entdeckung droht der eben so grossartigen als wichtigen Krapp-Industrie offenbar eine, wenn nicht völlige Unterdrückung, so doch gewiss wesentliche Beschränkung, und es werden die ausgedehnten Feldmarken, welche im Elsass etc. hauptsächlich des Alizarins wegen zur Cultur der Färberröthe verwandt werden, mit anderen Nutzpflanzen vielleicht weniger lukrativ bebaut werden müssen, wenn die künstliche Bereitung des Alizarins,

woran wohl kaum zu zweifeln seyn dürfte, gut rentiren sollte und in Folge dessen grosse Unternehmungen hervorrufen würde.

Diesem neuen Industriezweige würde sich aber auch, wie leicht einzusehen, noch ein anderer neuer, ebenfalls sehr lukrativer und vielleicht immer getrennt zu betreibender Industriezweig anschliessen, welcher die Isolirung des dazu massenhaft nöthigen Anthracens aus dem Steinkohlentheer zum Zweck hat, wodurch dieser Theer zu seiner schon erreichten vielseitigen technischen Wichtigkeit eine neue grossartige Bedeutung gewinnen wird, und so macht schon Vohl (Journ. für pract. Chemie CVII, 188) darauf aufmerksam, dass die Firma Fr. Gerhartz in Cöln sich nicht allein mehr mit der schwierigen Reindarstellung des Naphtalins zu den sogenannten Naphtalinfarben, sondern auch mit der des Anthracens beschäftige und beide Körper chemisch rein und ausgezeichnet schön liefere (vrgl. weiter unten in der Pharmacie bei den Brenzölen die Artikel „Anthracen" und „Naphtalin").

Uebrigens hat Stein (Polyt. Centralblatt 1869 S. 13—31) in der Wurzel der Färberrothe einen Gehalt von etwa 8 Proc. *Rohrzucker* nachgewiesen und macht er darauf aufmerksam, denselben daraus zu gewinnen, um die Wurzel noch vortheilhafter zu verwerthen als wie bisher, zumal die Gewinnung desselben daraus nicht mehr Schwierigkeiten mache, wie die aus der Zuckerrübe, und sie auch ohne Nachtheil für den Farbstoff derselben geschehen könne. Wie viel Rohrzucker daraus zu erzielen seyn würde, ist leicht zu berechnen, wenn man annimmt, dass alljährlich 10 Millionen Pfund Krappwurzel gewonnen werden. Dieser Zucker ist bisher allerdings nicht verloren gegangen, denn, nachdem durch mehrseitige Bestimmungen erkannt worden war, dass die Krappwurzel etwa 15 Proc. Zucker enthält, den man aber ohne genauere Untersuchung bisher für blossen Traubenzucker hielt, hat man ihn in der Krappindustrie zu dem sogenannten *Krappspiritus* verwerthet, dessen Gewinnung aber durch die Fabrikation von Rohrzucker daraus nicht aufhören, sich jedoch auf etwa die Häfte reduciren würde, während der gewonnene Rohrzucker diesen Ausfall mit grossem Vortheil decken könnte.

Inzwischen erscheint nicht allein die Krappindustrie, sondern bereits auch schon und noch viel mehr die künstliche Erzeugung des Alizarins nach Graebe & Liebermann's Entdeckung im hohen Grade bedroht und zwar nach dem „Polyt. Centralblatt 1869 S. 1534" durch 2 Präparate, welche *einerseits* Meister, Lucius et C. in Höchst, und *anderseits* Brönner & Gutzkow entdeckt und bereits sehr verbreitet haben. Zur allgemeinen Kunde sind dieselben erst gekommen, während Graebe & Liebermann im Begriff standen, ihr Verfahren mit einer Mannheimer Actienfabrik zur Ausführung zu bringen. Meister, Lucius et C. nennen ihr Präparat

Alizapurin und betrachten es als den „Krapp der Zukunft." Sie haben sich ihr Verfahren zur Geheimhaltung nicht patentiren lassen, und über die Herstellung dieses Farbmaterials ist auch nur

so viel bekannt, dass man dazu Steinkohlentheer und vielleicht auch Asphalt verwendet.

Die Zusammensetzung des Alizapurins ist noch unbekannt; es wird in Breiform abgegeben, unterscheidet sich wesentlich sowohl vom Alizarin als auch von einem Gemisch desselben mit Purpurin, liefert aber alle Farben, welche mit Krapp bisher herstellbar waren, und übertrifft sie im Glanz und Schönheit nicht allein, sondern in der Brauchbarkeit auch das Product nach Graebe's und Liebermann's Verfahren, vor dem es auch noch den Vortheil der bereits erfolgten Verbreitung hat.

Die Entdeckung von Brönner & Gutzkow betrifft dagegen 2 Farbstoffe, welche *Alizarin* und *Purpurin* zu seyn scheinen, und auf deren Fabrikation sie ein französisches Patent genommen haben. Sie stellen dieselben, gleichwie Graebe & Liebermann, aus Anthracen dar, aber auf einem viel einfacheren und dadurch billigeren Wege. Den Anthracen gewinnen sie durch Destillation von Asphalt mit dem dünnen Theil des Steinkohlentheers in überhitzten Wasserdämpfen. Dieser Anthracen wird mit Salpetersäure oxydirt, das gewaschene Product in Schwefelsäure aufgelöst und die Lösung weiter mit salpetersaurem Quecksilberoxydul oder Quecksilberoxyd behandelt, wobei sich die erzeugenden Farbstoffe ausscheiden, welche dann noch durch Auflösen in siedendem Wasser oder Alkohol oder Schwefelkohlenstoff und Krystallisiren etc. gereinigt werden, was auch wohl noch durch Sublimiren beschlossen wird.

Cephaelis Ipecacuanha. Für die Bestimmung des Werths der bekanntlich seither allein nur zulässigen Brechwurzel von dieser Psychotriee, welche wir nach ihrer Herkunft wegen der gleich nachher folgenden Brechwurzel zur sicheren Kennzeichnung von nun an

Radix Ipecacuanhae brasiliensis nennen wollen, hat Lefort (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4. Ser. IX, 167) ein leicht ausführbares und für die Praxis auch wohl völlig genügendes Verfahren ermittelt und mitgetheilt. Dasselbe besteht nämlich darin, dass er die Menge von gallusgerbsauren und von salpetersauren Emetin bestimmt, welche aus der Brechwurzel erhalten werden kann, nachdem er gefunden hatte, dass das salpetersaure Salz sehr schwer löslich ist.

Für diese Bestimmung wandte Lefort eine gute brasilianische Brechwurzel an, deren innerer Holzkern nur 18,75 Procent im Gewicht betrug, und von derselben wiederum auch nur das Pulver der sorgfältig von dem bekanntlich nutzlosen Holzkern abgestossenen Rinde in folgender Art:

Das bei +100° getrocknete Pulver wurde zunächst mit lauwarmem concentrirten Alkohol und darauf mit einer Mischung desselben Alkohols und Wasser zu gleichen Volumtheilen bis zur Erschöpfung extrahirt, die vermischten und filtrirten Auszüge auf einem Wasserbade zur Syrupconsistenz verdunstet, der Rückstand

mit der 15 bis 20fachen Menge Wasser behandelt, die erzeugte Lösung filtrirt, mit einer Lösung von Gallusgerbsäure (Tannin) zur völligen Ausfällung im schwachen Ueberschuss versetzt, das ausgeschiedene gallusgerbsaure Emetin abfiltrirt, gehörig ausgewaschen und nach genügendem Austrocknen bei +100° gewogen. — Für die Bestimmung des salpetersauren Emetins wurde das Rindenpulver mit concentrirtem Alkohol bis zur Erschöpfung ausgezogen, der filtrirte Auszug auf einem Wasserbade bis zur völligen Austreibung des Alkohols verdunstet, der Rückstand mit siedendem Wasser extrahirt, der filtrirte Auszug möglichst concentrirt, nun mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Kali ausgefällt, das abgeschiedene salpetersaure Emetin gesammelt, in Alkohol aufgelöst, die Lösung verdunstet und der trockne Rückstand gewogen (dieses salpetersaure Emetin erscheint bei der Fällung als ein voluminöser Niederschlag, der aber dann bald zu einer braunen amorphen Masse zusammensintert, die sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol löst). Auf diese Weise bekam Lefort aus dem Rindenpulver nach Procenten von dem

gallusgerbsauren Emetin 1,441 bis 1,458,
salpetersauren Emetin 1,350.

Der Unterschied hat offenbar darin seinen Grund, dass die Gallusgerbsäure ein unlöslicheres Salz mit dem Emetin bildet und ein grösseres Atomgewicht besitzt wie die Salpetersäure, zum Theil aber vielleicht auch darin, dass die Gerbsäure mehr fremde Körper mit ausfällte, wie die Salpetersäure, denn dass beide ausgefällten Salze keine völlig chemisch reine waren, bedarf wohl nicht weiter erörtert zu werden.

Im Uebrigen darf dabei nicht übersehen werden, dass die erhaltenen Mengen der beiden Salze nicht auf die ganze Wurzel mit ihren Holzkern zu beziehen sind, sondern dass wir sie dazu erst mit dem oben erwähnten Gehalt an Holzkern äquilibriren und entsprechend vermindern müssen. Beträgt der Holzkern wie oben angeführt 18,75 Procent, so erhält man durch eine solche Ausgleichung nach Procenten für die ganze Wurzel nur von dem

gallusgerbsauren Emetin 1,171 bis 1,185,
salpetersauren Emetin 1,0968.

Da man nun den Gehalt des Holzkerns der brasilianischen Brechwurzel durchschnittlich zu 26 Procent anzunehmen pflegt, so folgt daraus, dass Lefort hierbei eine sehr gute Brechwurzel angewandt hat, welche zur Vergleichung anderer Proben von der Wurzel sehr wohl als Maasstab gelten und angenommen werden kann. Den Gehalt an reinem Emetin in der Brechwurzel erfahren wir daraus nicht, und hat Lefort bei den Versuchen, das reine Emetin daraus zu isoliren, gefunden, dass das gerbsaure Emetin durch Bleioxyd nur sehr unvollständig, dagegen durch die Alkalien und durch die alkalischen Erden wohl vollständig, aber mit Veränderung des Emetins zersetzt wird. Er betrachtet daher das obige Verfahren zur Bestimmung der Güte der Brechwurzel als eben so einfach und leicht, wie für die Praxis völlig genügend,

dagegen als unbrauchbar zur Bereitung des reinen Emetins, für dessen Gewinnung er die Methode am zweckmässigsten befunden hat, über welche ich nach ihm in der Pharmacie beim Artikel „Emetinum" berichten werde (vrgl. weiter unten die Angaben von Attfield).

Lefort hat ferner die Brechwurzel in gleicher Weise auf ihren Werth geprüft, welche an den Ufern des Magdalenenstromes in Neugranada gewonnen und über Carthagena in den europäischen Handel gebracht wird, und welche schon sowohl von Merat und de Lens unter dem Namen *Ipecacuanha gris blanc* als auch von Guibourt unter der Bezeichnung *Ipecacuanha annelé majeur* beschrieben und von dem Letzteren auch im Holzschnitt versinnlicht worden ist. Wir können sie daher

Radix Ipecacuanhae granatensis nennen. Ueber den Ursprung ist nichts anderes bekannt, als dass sie Triana und Guibourt für das Product von einer wahren, botanisch aber noch nicht bestimmten Cephaelis-Art erklären, so dass sie demnach schon nicht als die eigentlich officinelle Brechwurzel angesehen werden kann. Sie war schon früher stellenweise sehr billig nach Frankreich gekommen, hier aber wegen ihrer schlechten Beschaffenheit, namentlich wegen reichlicher Untermischung mit oberirdischen Stengelstücken, fast allgemein zurückgewiesen worden, bis sie seit 4 oder 5 Jahren sorgfältiger eingesammelt reichlich angekommen ist und eine sehr allgemeine Aufnahme fand, in Folge dessen auch ihr Kaufpreis nahezu derselbe geworden ist, wie der für die brasilianische Brechwurzel, und Lefort vermuthet, dass sie zukünftig einen bedeutenden Handelsartikel nach Europa auszumachen nicht verfehlen werde. Sie dürfte also auch in unseren Handel gelangen und hat dieses mit derselben allein oder der brasilianischen Brechwurzel beigemengt vielleicht auch schon stattgefunden, so dass sie offenbar nunmehro eine allgemeine Beachtung in Anspruch nimmt.

Es kam jetzt also nur noch darauf an, ihren Werth der brasilianischen Brechwurzel gegenüber auch wissenschaftlich festgestellt zu erfahren, und aus diesem Grunde führte Lefort bei derselben in gleicher Art, wie bei der brasilianischen Brechwurzel, die nöthigen analytischen Bestimmungen aus. Dass der Holzkern darin relativ ein wenig bedeutender erscheint, fand Lefort auch bei der Gewichtsbestimmung desselben bestätigt, indem er ihn =20,01 fand, während der der brasilianischen Wurzel nur 18,75 beträgt. Dagegen bekam er aus der granadaer Brechwurzel nach Procenten a) für die Wurzelrinde und b) für die ganze Wurzel äquilibrirt von dem

	a	b
gallusgerbsauren Emetin	1,302 bis 1,38	. . . 1,045,
salpetersauren Emetin	1,082	. . . 0,866.

Diese granadaer Brechwurzel ist demnach nur wenig ärmer an Emetin als wie die brasilianische, aber doch um so viel, dass Lefort ihre Substitution dafür erst dann für gerechtfertigt erklärt,

wenn die brasilianische Brechwurzel in Folge einer Ausrottung ihrer Stammpflanze (Jahresb. für 1849 S. 50) einmal ausgehen (oder, können wir wohl noch hinzufügen, wenn die Preise dafür zu hoch hinaufgeschroben werden, und wenn sie einmal in zu schlechter Qualität zu beschaffen seyn) sollte. Jedenfalls wird man sie aber doch wohl zur Bereitung von Emetin anwenden können.

Im Uebrigen führt Lefort von der granadaer Brechwurzel noch folgende Verhältnisse an: Sie hat im Ansehen, namentlich auch in Betreff der so eigenthümlich geringelten Oberfläche so grosse Aehnlichkeit mit der brasilianischen, dass ihre Substituirung bei einer zu oberflächlichen Betrachtung leicht unentdeckt bleiben könnte; aber sie ist auffallend dicker und betrifft diese grössere Dicke nicht blos die Rinde, sondern entsprechend auch den holzigen Kern; aussen besitzt sie eine schwach röthliche graue Farbe; sie übt auf die Geruchsorgane eine schwächere Wirkung aus, wie die brasilianische; ihr Geschmack ist nur scharf; das Pulver derselben ist etwas dunkler braun, und ein Auszug von derselben mit Alkohol ist etwas heller braun gefärbt, wie der von der brasilianischen Brechwurzel.

Die *brasilianische* Brechwurzel wird in *Suronen* über Bordeaux in Frankreich eingeführt, die *granadaer* dagegen fast immer in *Kisten* und zuweilen auch in *Tonnen* über Havre.

Wie es scheint, so ist ferner die im Vorhergehenden nach Lefort aufgeführte Brechwurzel nicht dieselbe, als welche kürzlich von Bogota aus auf den Londoner Markt gekommen ist, und worüber Attfield (Pharmac. Journ. and Transact. 2. Ser. XI, 140) Mittheilungen macht. Dieselbe war weder geringelt noch wellenförmig, aber gestreift und der Gutta-Percha ähnlich biegsam und elastisch, und scheint Attfield anzunehmen, dass sie eine Varietät der von der

Ronabea emetica Rich. abstammenden gestreiften Brechwurzel sey, welche bekanntlich mehr oder weniger hart und brüchig ist.

Attfield endlich hat sowohl die bekannte harte und brüchige gestreifte, als auch die neue biegsame, elastische und gestreifte Brechwurzel chemisch untersucht und in der ersteren 6,4 Procent reines Emetin (Pelletier hatte darin bekanntlich 9 Proc. unreines Emetin) gefunden, dagegen in der neuen Wurzel nach Proc.:

Reines Emetin	2,75
Traubenzucker	5,39
Rohrzucker (?)	34,00
Eiweissartige Substanz	3,02
Fett, Salze, Faser und Feuchtigkeit	54,84

Was hier Rohrzucker genannt wird, war ein in Wasser löslicher Körper, der sich durch Erhitzen mit Säure in Zucker verwandelte (also ein fraglicher Stoff).

Nach dem Gehalt an Emetin kann diese neue Brechwurzel nicht die wahre gestreifte Brechwurzel gewesen seyn, aber auch nicht die von Lefort untersuchte granadaer. Inzwischen hat Attfield auch die

Radix Ipecacuanhae annulatae von Cephaelis Ipecacuanha untersucht und darin 10,5 Procent reines Emetin gefunden, also einen Gehalt, der alle bisherigen Resultate unerwartet übersteigt, und kaum wahrscheinlich seyn dürfte.

Cinchoneae. Cinchoneen.

Cinchona. Die *Quinologie* hat in dem verflossenen Jahre sehr viele wichtige und interessante Beiträge erhalten. Zunächst mache ich wegen seiner allgemeineren und historischen Bedeutung auf das sehr werthvolle und in der Literatur S. 5 unter Nro. 50 aufgeführte Werk von Markham aufmerksam. Derselbe hat darin nämlich den bis dahin in Madrid verborgen gebliebenen quinologischen Nachlass von Mutis, von dessen Arbeiten uns bekanntlich so wenig bekannt geworden war, in so weit herausgegeben, als er noch aufgefunden werden konnte. Er hat darin ferner die in diesen Jahresberichten stückweise mitgetheilten quinologischen Arbeiten von Karsten zusammengestellt und ins Englische übersetzt aufgenommen. Mit einem speciellen Referat daraus würde ich jedoch die Grenzen dieses Berichts überschreiten.

Cultur der Chinabäume. An die von De Vriese in seiner im Jahresberichte für 1857 S. 2 unter Nro. 32 aufgeführten Schrift geschichtlich zusammengefassten und bis zum Jahr 1855 reichenden Mittheilungen über Entstehung, Betrieb und Erfolge der

Auf *Java* 1851 begonnenen Cultur von Chinabäumen schliesst sich die in der Literatur S. 5 unter Nro. 51 aufgeführte Broschüre von Van Gorkom, welche Hasskarl bei der Uebersetzung aus dem Holländischen mit mehreren wichtigen Zusätzen versehen hat. Dieselbe fasst jene Verhältnisse der Cultur wiederum von Anfang an bis auf das gegenwärtige Jahr kurz und übersichtlich zusammen, und man kann sich daraus auf kürzestem Wege eine genügende und, da Van Gorkom bekanntlich (Jahresb. für 1864 S. 63) als Director die Pflanzungen seit 1864 leitet, auch richtige Kunde darüber verschaffen, wie solches aus den zahlreichen einzelnen, zum Theil unwahren Mittheilungen bisher nicht möglich war. Da diese Broschüre nun Jedem im Buchhandel zu Gebote steht und dieselbe nichts Ueberflüssiges enthält, so will ich daraus hier nur einzelne Bemerkungen hervorheben, welche sich an die in den vorhergehenden Jahresberichten vorgelegten zahlreichen Nachrichten anschliessen. Wie schon aus diesen bekannt ist, so hat man auf Java zuerst die Cultur angefangen und, da noch gar keine Erfahrungen über die zweckmässigste Einrichtung und Bewirthschaftung derselben vorlagen, anfangs viele Fehler begangen, in Folge welcher die Fortschritte früher keinen solchen Umfang annehmen konnten, wie solches in Englisch-Indien, wo man erst später die Cultur einführte und die auf Java gemachten Erfahrungen verwenden konnte, der Fall gewesen ist. Nach der nunmehro auf diese gegründeten und von Van Gorkom ganz speciell dargestellten neuen Bewirthschaftungsweise haben aber doch die Pflanzungen

schon einen so grossartigen und hoffnungsvollen Umfang angenommen, dass in denselben am 31. März 1869 von der

Cinchona	Calisaya	840653
„	succirubra	39512
„	Condaminea	59149
„	lancifolia	812
„	micrantha	409

also zusammen bereits 940535 auf verschiedenen Stufen der Entwickelung vegetirende Bäume von werthvollen Cinchona-Arten vorhanden waren. Hieran reiht sich jedoch noch die Cinchona Pahudiana, von der über 900000, mithin fast eben so viele Exemplare in den Urwäldern auf Java erzielt worden waren, wie von jenen 5 Cinchona-Arten zusammen, die man aber sehr zu vernachlässigen angefangen hatte, nachdem sie in den Ruf einer nutzlosen Cinchona-Art (Jahresb. für 1862 S. 46) gekommen war, so dass davon eine grosse und nicht genau bekannte Anzahl zu Grunde gegangen ist, theils durch Absterben an ungünstigen Standorten und theils durch Zerstörung von Nashörnern, wilden Kühen etc., welcher man aber in Folge der im Jahresberichte für 1868 S. 74 mitgetheilten günstigen Resultate wieder eine grössere Aufmerksamkeit zu widmen und ihren Bestand bis zum Schluss des Jahrs 1868 auf wenigstens 600000 Exemplare zu bringen beabsichtigte.

Die anfänglichen Versuche, die Cultur der Chinabäume übereinstimmend mit der in ihrer natürlichen Heimath in dichten Urwäldern auf Java zu betreiben, haben sich als ganz unausführbar herausgestellt, theils weil darin keine regelmässigen Bestände angelegt, bewirthschaftet und beaufsichtigt werden können, und theils weil von den hineingepflanzten Bäumchen vielleicht nur sehr kräftige Exemplare sehr langsam zu hohen Bäumen emporkommen würden, wie solches auch in der nätürlichen Heimath der Fall ist, die meisten aber krank werden und absterben, oder durch wilde Thiere und durch Umstürzen anderer alter Bäume vernichtet werden, so dass eine Fortsetzung dieser Culturweise mehr Schaden als Vortheile hervorgebracht haben würde. Die in der letzteren Zeit (Jahresb. für 1867 S. 78) angefangene und im Allgemeinen mit der des Caffeestrauchs übereinstimmende Culturweise hat dagegen so günstige und erfolgreiche Resultate gegeben, dass man sie fortsetzen und in der Art zu verbessern suchen wird, wie weitere Erfahrungen ein Besseres lehren.

In jenen dichten Urwäldern erzeugen die Chinabäume auch nur eine dünne und daher an Chinabasen arme Rinde. In den Resultaten der zahlreichen, bis jetzt mit den Rinden cultivirter Bäume ausgeführten und in den vorhergehenden Jahresberichten immer mitgetheilten chemischen Analysen über den Gehalt an Chinabasen erblickt Van Gorkom übrigens noch so viele Widersprüche und Unsicherheiten, dass seiner Ansicht nach auf diesen Gehalt sich viele und noch nicht sicher zu fixirende cosmische und terrestrische Einflüsse geltend machen, und dass sich demnach der wahre Werth der Rinden von cultivirten Chinabäumen

erst demnächst im Handel durch practische Verwendung herausstellen werde. Zum Belege dieser Ansicht stellt Van Gorkom am Schluss seiner Abhandlung die Resultate sämmtlicher Prüfungen der Chinarinden von auf Java cultivirten Chinabäumen von Junghuhn, De Vry, Moens, Mulder und Maier in einer Tabelle übersichtlich zusammen.

An die in dieser Tabelle aufgestellten Resultate reiht De Vry (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1859 p. 6) noch neue Resultate, welche er bei der Prüfung verschiedener Rinden von Cinchona succirubra, C. Calisaya, C. lancifolia, C. Pahudiana und C. lanceolata aus den Pflanzungen auf Java erhalten hat, und welche im Vergleich mit den bisherigen Resultaten zum Theil sehr sehr schwer erklärbar erscheinen, so dass ich daraus nur einige Angaben hier vorlege.

So erhielt er aus einer dünnen Rinde von Cinchona succirubra nur 0,55 Proc. Chinabasen und 0,35 Proc. Chinovasäure, so dass es ihm selbst zweifelhaft geblieben ist, ob sie wirklich von der Cinchona succirubra herstamme.

Dann prüfte er 8 Varietäten von der Rinde der Cinchona Calisaya; in einer derselben fand er 5,95 Procent Chinabasen (1,19 wahres Chinin, 2,81 Cinchonin und 1,95 Chinidin) und daneben 0,51 Proc. Chinovasäure. In einer anderen 4,66 Proc. Chinabasen und 0,23 Proc. Chinovasäure. In den übrigen aber nur 1,7 bis 0,146 Proc. Chinabasen.

In der Rinde von Cinchona lancifolia zeigten sich nur 2,06 Procent Chinabasen.

Drei Proben der Rinde von Cinchona Pahudiana gaben 1,075, 0,11 und 0,07 Proc. Chinabasen.

Zwei Proben der Cinchona lanceolata liessen nur 0,05 und 0,28 Proc. Chinabasen und die erstere derselben noch 0,15 Proc. Chinovasäure erkennen.

Wie diese Rindenproben gewonnen wurden und wie sie in Folge dessen beschaffen seyn konnten und waren, wolle man in der Abhandlung nachlesen.

In einem von Van Gorkom an Hasskarl gerichteten und sowohl in der „Flora für 1869 S. 65“ als auch in der „Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland für 1869 p. 168“ veröffentlichten Briefe theilt derselbe noch Resultate von Analysen mit, welche Moens in Weltefreden mit 3 Rindenproben der Cinchona succirubra, 4 Proben der Cinchona Calisaya *vera* und 5 Proben einer Cinchona Calisaya *dubia* erhalten hat, von denen gaben die von

Cinchona succirubra: 4,01, 6,03 und 6,49 Procent Chinabasen, welche wiederum bei der *ersten* Probe 1,23, bei der *zweiten* Probe 2,11 und bei der *dritten* Probe 2,92 Procent reines *Chinin* einschlossen.

Cinchona Calisaya vera: 4,3, 3,38, 3,91 und 3,15 Proc. Chinabasen, wovon wiederum der Reihe nach 3,08, 1,07, 3,0 und 2,5 reines *Chinin* waren.

Cinchona Calisaya dubia: 2,39, 2,69, 4,96, 2,45 und 4,03 Procent Chinabasen, wovon wiederum der Reihe nach 1,2, 2,18, 2,93 und 1,12 reines *Chinin* betrafen.

Chinidin wurde fast gar nicht darin gefunden, und in Rücksicht auf die Zeit der Abnahme dieser Rinden von den Bäumen glaubt Van Gorkom den Schluss ziehen zu können, dass sich der Gehalt an Chinin in den Rinden während der Zeit, wo die Bäume blühen und Früchte entwickeln, bemerkbar vermindere.

Was ferner die *Cinchona Calisaya dubia* speciell anbetrifft, so hatte Van Gorkom die Bemerkung daran geknüpft, dass sie von Hasskarl nach Java gebracht und von Junghuhn auf Miquel's Ansicht gestützt unrichtig als Cinchona Calisaya vera betrachtet wäre. Inzwischen sucht nun De Vrij (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1869 p. 257) zu zeigen, dass Hasskarl an der Einführung ganz unschuldig ist, und dass diese zweifelhafte Cinchona Calisaya ein durch die Befruchtung der Blüthen von der Cinchona Calisaya vera durch den Pollen von der in der Nähe vegetirenden Cinchona Pahudiana entstandenes Bastard-Erzeugniss betrifft, wobei er sich insbesondere auf das Ergebniss der Untersuchung von 2 Rindenproben dieser zweifelhaften Calisaya stützt, welche er durch Van Gorkom davon bekommen hatte.

In der *einen* Probe fand nämlich De Vrij 2,677 Proc. Chinabasen neben 0,1 Proc. Chinovasäure, und in der *anderen* Probe 1,042 Proc. Chinabasen neben 0,235 Proc. Chinovasäure.

Bei einer genaueren Prüfung fand er in den Chinabasen nur Chinin und Cinchonidin, aber Chinidin und Cinchonin konnten nicht mit Sicherheit darin nachgewiesen werden.

Da nun die Rinden der Cinchona Pahudiana bei seinen vielen Analysen derselben neben Chinin und Cinchonin stets einen Gehalt an *Cinchonidin*, die Rinden dagegen der auf Java vegetirenden Cinchona Calisaya vera neben Chinin und Cinchonin immer einen Gehalt an Chinidin herausgestellt hatten, so zieht De Vrij daraus den interessanten Schluss, dass man so auf chemischem Wege etwaige Bastard-Erzeugnisse verfolgen und ihre Entstehung nachweisen könne.

Was De Vrij hier Cinchonidin nennt, gehört dem Cinchonin als isomerische Modification an, und was er hier Chinidin nennt, betrifft das Chinin als isomerische Modification.

Eine ähnliche Arbeit, wie Van Gorkom über die Erfolge der Cinchona-Pflanzungen auf Java geliefert hat, ist von Howard über die der Pflanzungen

In *Ostindien* verfasst und herausgegeben worden. Sie betrifft das in der Literatur S. 5 unter Nro. 49 dieses Berichts aufgeführte Werk. Wir finden darin alles zusammengestellt, was von ihm selbst und Anderen über die dort erzielten Chinarinden pharmacognostisch, anatomisch und chemisch erforscht worden ist, und was ich stückweise in den vorhergehenden Jahresberichten mitgetheilt habe, aber, wie es von einem Howard nicht anders zu erwarten ist, mit neuen Resultaten und Ansichten erweitert. Aus

diesem Werke, was in seiner Ganzheit gelesen und studirt werden muss, erfährt man am besten, welch' grossartige Aufgabe sich Howard zu erforschen gestellt hatte, und wie viel noch zu erforschen übrig geblieben, ehe sie als ganz gelöst angesehen werden könnte.

Wie bereits im Jahresberichte für 1867 S. 89 mitgetheilt worden, so waren damals schon 3 Suronen mit der Rinde von Cinchona succirubra aus den Neilgherries in Ostindien ausgeführt und auf den Londoner Markt gebracht worden. Nach De Vry (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1869 p. 2) hat diese Sendung 83 Pfund Rinde vom Stamm, 66 Pfund Rinde von dicken Aesten und 108 Pfund Rinde von dünnen Zweigen, zusammen also 257 Englische Pfund (wie wir sie als Handelsartikel bis auf Weiteres nennen können)

China rubra indica nova umfasst. De Vry hat diese 3 Arten nun einer chemischen Untersuchung unterworfen und dabei erhalten aus

Der *Stammrinde* 6,8 Proc. Chinabasen, wovon sich 2,85 in Aether lösten und fast nur als wahres Chinin erwiesen, und der Rest =3,95 aus Cinchonin und Cinchonidin (letzteres vorwaltend) bestand. Daneben enthielt diese Stammrinde 0,45 Procent Chinovasäure.

Der *Astrinde* dagegen nur 4,13 Proc. Chinabasen, wovon sich 1,4 in Aether lösten und meist wahres Chinin betrafen, während der Rückstand 2,73 ebenfalls aus Cinchonin und Cinchonidin bestand. Daneben enthielt diese Rinde 0,43 Procent Chinovasäure. Und endlich aus

Der *Zweigrinde* 4 Procent Chinabasen, deren genauere Bestimmung missglückte, und 0,56 Proc. Chinovasäure.

Diese Resultate sind also für die China rubra aus Indien sehr günstig ausgefallen.

De Vry hatte ferner (am angef. O. S. 4) Gelegenheit, eine *dicke* und eine *dünne* Rinde von Cinchona succirubra aus der Hakgalle Pflanzung

Auf *Ceylon* chemisch zu prüfen. In der *dicken* Rinde fand er 5,146 Proc. Chinabasen und 0,43 Proc. Chinovasäure und in der *dünnen* Rinde nur 3,24 Proc. Chinabasen neben 0,345 Proc. Chinovasäure. Dieses Resultat weicht mithin von dem derselben Rinde aus den Pflanzungen auf Java etwas ab, und lehrt es im Uebrigen wiederum, dass man zur Bestimmung des Werths einer Handelssorte die grösseren und kleineren Stücke derselben für die Prüfung durcheinander mischen muss.

Bei *Darjeeling* in Britisch *Sikkim* macht die Cultur der Chinabäume nach einem neuen Berichte von Anderson (N. Jahrbuch der Pharmac. XXXI, 94) solche Fortschritte, dass die frühere Anzahl derselben von 108962 (Jahresb. für 1866 S. 80) bis Ende März 1868 schon auf 429192 gestiegen war, und zwar so, dass von

Cinchona Calisaya	220
„ Pahudiana	5092

Cinchona micrantha 5558
„ officinalis 145399
„ succirubra 272923

hoffnungsvolle Exemplare auf verschiedene Entwickelungsstufen in den dortigen Pflanzungen vorhanden waren. Ueber den Werth der Rinden von hier erzielten Bäumen hat schon Howard (Jahresb. für 1867 S. 85) sehr günstige Mittheilungen gemacht.

Auf *Jamaika* scheint die Cultur der Chinabäume, deren Anzahl vor 2 Jahren (Jahresb. für 1868 S. 76) bereits schon auf 25000 gestiegen war, zu so grossen Hoffnungen zu berechtigen, dass man nach einer Mittheilung von Soubeiran (Journal de Pharmac. et de Ch. 4. Ser. X, 300) alle Anstrengungen macht, dieselbe weiter auszudehnen, indem man dort einen Flächenraum vorbereite, auf welchem 70000 Pflänzlinge der werthvolleren Cinchona-Arten eingepflanzt werden können und sollen.

Warum über den Verlauf der nach den beiden Jahresberichten für 1851 S. 50 und für 1855 S. 43 schon 1850 in Angriff genommene Acclimatisirung der Chinabäume

Auf *Algerien* bisher noch gar keine speciellere Auskunft gegeben worden ist, erfahren wir aus Nachrichten darüber von Soubeiran (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4. Ser. 304). Die Ursache besteht nämlich darin, dass durch Weddell zwar mehrere junge Pflänzlinge und durch Blanqui aus Bogota keimungsfähige Samen dorthin gelangt waren, dass man jedoch beide an ungeeignete Orte eingepflanzt und ausgesäet hatte, an welchen die ersten wohl eine Zeitlang fort vegetirten und die letzteren hoffnungsvoll aufgingen, später aber sämmtlich zu Grunde gingen, und zwar vorzugsweise durch Mangel an Schutz gegen scharfe Winde.

Man hat nun in neuester Zeit Versuche in den gegen diese scharfen Winde geschützteren Schluchten von Chiffa auf Algerien gemacht, aber auch hier scheinen die Chinabäume wegen eines zu kalten Klima's nicht recht gedeihen zu wollen. Man hofft aber doch, dass hier die Cultur noch einmal gelingen werde.

Nachdem die Versuche der Acclimation der Chinabäume auf Java, in Indien etc. als gelungen betrachtet werden können und zu den besten Hoffnungen berechtigen, fängt man an, dieselben immer weiter auszudehnen, namentlich dahin, wo die natürlichen Verhältnisse dazu günstig erscheinen. So berichtet Soubeiran (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4. Ser. X, 298)· über den guten Erfolg eines neuen Versuchs, welchen Elliot & Mellis

Auf *St. Helena* im Mai 1868 mit etwa 5000 durch Chalmers erhaltenen 18 Zoll hohen Pflänzlingen von Cinchona succirubra, C. officinalis, C. Calisaya, C. Pahudiana, C. Condaminea etc. unternommen haben. Nicht bloss dass diese Pflänzlinge vortrefflich gedeihen, sondern es ist noch dazu bereits gelungen, die jungen Bäumchen im ersten Jahre schon auf 20000, mithin auf's Vierfache zu vermehren.

Ferner theilt die „*Flora* für 1868 in Nro. 28" mit, dass man auch in dem Thal von Orotava

Auf *Teneriffe* eine Cultur der Chinabäume anscheinend mit gutem Erfolg in Angriff genommen habe.

Chinarinden. Neue Wege zur Ausführung derselben. Bekanntlich sind die in der Chinazone gewonnenen Chinarinden bisher im Wesentlichen den am stillen Ocean etc. belegenen Häfen zur Einschiffung nach Europa zugeführt und die dahin führenden höchst beschwerlichen Landwege wohl nur wegen ihrer Kürze gewählt und beibehalten worden. Nachdem nun aber, wie die Leser bereits aus Zeitungen erfahren haben werden, ein furchtbares Erdbeben an der Küste von Peru in jüngster Zeit gerade die wichtigsten Häfen für die Ausfuhr der bolivianischen Chinarinden, nämlich *Arica* und *Iquique*, völlig zerstört hat, konnte dieses eben so grossartig als grausam verlaufene Ereigniss nur eine Veranlassung werden, mit allem Ernst andere, wenn auch viel längere und in der Chinazone selbst stellenweise noch nicht ganz gefahrlose, so doch eine stete und möglichst billige Ausfuhr sichernde Wege zu ermitteln, welche hier natürlich wohl nur auf Flüssen, dann auf den daraus entspringenden Strömen durch Brasilien hindurch etc. erwartet werden konnten. In Folge des erwähnten Natur-Ereignisses war die Auffindung eines solchen neuen Weges wenigstens für die Versendung der so werthvollen Chinarinden aus Bolivien bereits ein Bedürfniss geworden, und hat nun, wie Howard (*Seemann's* Journal of Botany, Nov. 1868 und Januar 1869) mittheilt, auch schon Senor Pedro Rada den ersten Versuch dazu entworfen, dann unternommen und mit Glück verfolgt. Derselbe hatte sich in Begleitung von seiner Frau von La Paz aus in die Provinz Yungas begeben, hier in der Nähe des Zusammenflusses des *Bopi* oder Boppi und des *Beni*, wo die Moschenes genannten Missionen sich niedergelassen haben, die für die Ausfuhr bestimmten Chinarinden einsammeln lassen und sich damit zunächst auf dem Beni eingeschifft. Da er aber bei einem weiteren Vordringen auf diesem Flusse einen Ueberfall von wilden Indianern und andere Hindernisse befürchtete, so unterbrach er diesen Wasserweg an einer ihm noch sicher und sonst geeignet scheinenden Stelle, liess von dieser ab die Rinden auf mit Ochsen bespannten Wagen etwa 60 (offenbar englische) Meilen weit zu Land bis an den Jacuma schaffen, um sich hier mit denselben wieder einzuschiffen und immer weiter nordwärts vorzudringen, zunächst auf dem *Jacuma*, dann auf dem *Marmoré*, nun auf dem *Madeira*, dessen bekannten 19 Stromschnellen in Booten von 50 bis 60 Centner Tragkraft glücklich passirt wurden, und endlich auf dem *Maranhon* (Amazonen-Strom), den er zunächst mit seinem Schiff bis Serpa allein befuhr, um von da an die Reise mit seiner Ladung auf einem brasilianischen Dampfer bis an die Mündung des Maranhon zum Hafen Belem fortzusetzen und endlich von diesem aus auf dem „Augustino" genannten Schiffe durch den atlantischen Ocean nach Liverpool zu vollenden, indem er hier die mitgebrachte China für den europäischen Handel absetzte, und zwar mit einem Erfolg, dass

er von da ab mit dem Entschluss nach La Paz zurückkehrte, die Zufuhren von Chinarinden auf demselben Wege zu wiederholen.

Diese erste Zufuhr umfasste 2 verschiedene Chinarinden, welche S. P. Rada unter dem Namen *Negrilla* und *Morada* anbrachte, und ist nach Howard die erstere wirklich die Rinde von der „Cinchona Calisaya“, während derselbe die letztere für die Rinde von der „Cinchona purpurea“ zu halten geneigt ist, wiewohl nur nach den Blättern beurtheilt, welche Rada von dem Baum, dem die Rinde entnommen war, mitgebracht hatte. Inzwischen will Rada eine folgende Lieferung ausser mit Blättern auch mit Blüthen und Früchten von den benutzten Cinchona-Arten begleiten und dadurch Howard Gelegenheit geben, über den Ursprung der gelieferten Chinarinden ein sicheres Urtheil fällen zu können.

In den Urwäldern am Bopi und Beni, welche Rada zuerst für seinen Zweck in Angriff genommen hat, sollen die von ihm schälen gelassenen Chinabäume eine Höhe von 120 bis 150 Fuss besitzen.

Nachdem nun dieser neue Weg von Bolivien aus für die Ausfuhr der Chinarinden glücklich erschlossen worden ist, dürften vielleicht auch von den anderen Theilen der Chinazone ähnliche Handelswege für die Chinarinden aufgesucht und angebahnt werden.

Anatomie der Chinarinden. Vogl (Verhandlungen der K. K. zoologisch-botanischen Gesellschaft in Wien 1869 S. 455—461) hat *die Milchsaftorgane* (Milchsaftzellen, Milchsaftgefässe, Saftröhren und Saftfasern anderer Botaniker) und die *Siebröhren* (Gitterzellen) in den Chinarinden ausführlicher erforscht, beschrieben und durch viele Zeichnungen versinnlicht, und kann ich daraus hier nur referiren, was ohne diese Zeichnungen über das Vorkommen, die Beschaffenheit und den Inhalt dieser beiden secundären Elemente aufgefasst werden kann.

Die *Milchsaftorgane* zeigen sich nur in dem Marke und in dem Gewebe der Mittelrinde der Cinchona-Arten, aber nie in der Innenrinde (Bast) derselben. In den *jungen* Rinden erscheinen sie als ununterbrochene, cylindrische, bis 2 M.M. lange Röhren, welche das Gewebe in einer zur Achse parallelen Richtung durchsetzen, bei *älteren* Rinden sind sie häufig in ihrem Längen-Verlaufe vielfach gestört, auch wohl gänzlich unterbrochen, nicht selten durch Parenchymmassen obliterirt und daher nur in Fragmenten durch Kalilauge isolirbar. Ihre Wand ist dünn, farblos oder gelblich gefärbt, quellt in Kalilauge bedeutend auf und zeigt in älteren Rinden nicht selten eine deutliche Schichtung. Nach der Behandlung mit Kalilauge und Alkohol färbt sich die Wand derselben aus jungen Rinden durch Jod und Schwefelsäure blau, gleichwie sie auch rasch Cochenillroth aufnimmt und sich damit schön violett färbt, während Vogl mit der Wand aus älteren Rinden mit Jod und Schwefelsäure keine Stärke-Reaction hervorbringen konnte.

Die Milchsaftorgane der trocknen Rinden enthalten gewöhnlich eine formlose, gelbe oder rothbraune, sehr Gerbsäure-reiche, bröcklige Masse, die sich in Wasser und Alkohol grösstentheils,

aber in Kalilauge völlig und mit gelber, gelbbrauner, rothbrauner und braunrother Farbe auflöst.

Die weiten und sehr weiten Milchsaftröhren sind bei manchen Chinarinden auf kürzern oder längern Strecken ganz oder grösstentheils mit Parenchymzellen angefüllt, wie solches Berg und Karsten beobachtet haben, und wie solches noch bei keiner anderen Pflanzenform erkannt worden ist. Diese Anfüllung fand Vogl fast constant an den Milchsaftröhren älterer Rinden der Cinchona scrobiculata, C. Pelletiereana, C. succirubra, C. purpurea, C. umbellulifera etc., und die die Röhren ausfüllenden Zellen stimmen im Allgemeinen mit denen überein, welche das Gewebe der Mittelrinde in denselben Rinden zusammensetzen, so sind sie z. B. durchaus dünnwandig bei der Cinchona succirubra, deren Mittelrinde nur dünnwandige Parenchymzellen enthält, während bei der C. Pelletiereana, C. scrobiculata und C. ovata, in deren primärer Rinde zahlreiche verdickte und verholzte (Stein- oder Saftzellen) Zellen vorkommen, das Füllgewebe der Röhren zum Theil oder vorwiegend aus der letzteren Zellenform gebildet wird. Der Inhalt dieser Füllzellen ist derselbe, wie der in den Zellen der Mittelrinde, nämlich eine an Gerbsäure reiche Masse, welche auch die Membranen der nicht verholzten Zellen infiltrirt, oder daneben auch Stärke, aber Krystallpulver von oxalsaurem Kalk, welches in den einzelnen Zellen der Mittelrinde selten fehlt, war in den Füllzellen nicht aufzufinden.

Die *Siebröhren* bilden neben dem Bastparenchym das dünnwandige Grundgewebe der Chinarinden und waren bei denselben bisher nicht näher erkannt. In diesem Grundgewebe sind bekanntlich die bis ins Innerste verholzten Bastzellen eingebettet.

Die Siebröhren erscheinen als 0,65625 bis 0,81500 M.M. lange und im Durchmesser 0,01250 bis 0,01875 M.M. betragende, prismatische, sehr dünnwandige Schläuche, welche, ähnlich wie bei anderen Gewächsen, an ihren Enden etwas aufgetrieben sind und, vorwaltend mit schiefen Querwänden verbunden, in ununterbrochenen Zügen die Bastzellen begleiten. Ihre Querwände zeigen bei jungen Rinden häufig die characteristische callöse Auflagerung, gewöhnlich aber eine ausserordentlich feine Siebtüpfelung. Bei günstiger Beleuchtung lassen sie auf ihrer Längswand, welche an eine andere Siebröhre oder Bastparenchymzelle anstöst, eine einfache Längsreihe meist relativ grosser, rundlich viereckiger Tüpfel erkennen, die entweder callös verdickt oder von Siebporen durchbrochen erscheinen. Besonders deutlich treten diese Tüpfel als farblose, fensterartige Stellen an den Siebröhren mancher Rinden, z. B. der von C. Pitayensis, hervor, wenn man letztere durch Kalilauge isolirt hat, wobei ihre Membran eine rothe Färbung bekommt.

Die Siebröhren sind besonders häufig bei jungen Rinden, und nimmt mit dem Alter ihre Anzahl ab, zu Gunsten des ohne Zweifel aus ihnen hervorgehenden Bastparenchyms, welches aus etwas weiterem, aber bedeutend kürzerem, dünnwandigem prismatischen

oder cylindrischen Zellen besteht, die mit horizontalen Querwänden übereinander stehende senkrechte Complexe darstellen, übrigens an ihren Seitenwänden zum Theil eine ähnliche Tüpfelbildung zeigen, wie die Siebröhren (Siebparenchym).

Zuweilen verdicken oder verholzen sich die Membranen einzelner Bastparenchymzellen oder Siebröhren oder ganzer senkrechter Reihen der ersteren, und stellen dann die Gebilde dar, welche Schleiden *Zellfasern* und *Faserzellen*, aber Berg *Stabzellen* nennen, deren Vorkommen aber in den verschiedenen Chinarinden wenig beständig ist. Die Membran der Siebröhren und des Bastparenchyms nehmen Farbstoffe auf, namentlich nach ihrer Behandlung mit Kalilauge.

In den Siebröhren der trocknen Rinden erkennt man als Inhalt eine formlose, grösstentheils in Wasser lösliche, Gerbsäure enthaltende Masse, und der von derselben in Wasser und Kalilauge nicht lösliche, geringe und körnige Theil färbt sich durch Cochenillroth roth; bei einigen jungen Rinden konnte Vogl auch Spuren einer feinkörnigen Stärke erkennen. Denselben Inhalt, häufig neben Stärke, führen auch die Zellen des Bastparenchyms.

Erwärmt man Längenschnitte von Chinarinden mit schwacher Kalilauge und wäscht man sie dann mit Wasser ab, so zeigen sich in allen nicht verholzten Elementarorganen, vorzüglich aber in den Siebröhren und Bastparenchymzellen der meisten Chinarinden mehr oder weniger zahlreiche, kleine prismatische oder längere spiessige Krystalle, welche ganz regellos, oft fächerförmig oder strahlig gruppirt im Zellraume liegen oder quer denselben durchsetzen und sich völlig in Alkohol lösen. Diese Krystalle glaubt Vogl für die halten zu dürfen, welche Howard (vrgl. den Artikel *Sitz der Chinabasen* im Jahresberichte für 1867 S. 86) in der Rinde von Cinchona succirubra gefunden und abgebildet hat, und welche derselbe als Verbindungen der Chinovasäure mit Chinabasen betrachtet, von denen aber Berg behauptet, dass sie sich erst durch die Behandlung mit Kalilauge erzeugten.

Vogl hat nun alle ihm zugänglich gewordenen Chinarinden in dieser Richtung untersucht, aber niemals solche vorgebildeten Krystalle darin entdecken können, wohl aber hat er sie darin durch Einwirkung von Kalilauge zum Vorschein kommen gesehen. Gehören dieselben wirklich den Chinabasen an, so müssen diese letzteren auch einen Bestandtheil aller Gewebs-Elemente der Rinde, mit Ausnahme der Bast-, Stab- und Steinzellen, sowie der Milchsaftgefässe bilden, wie solches auch mehrseitig anerkannt worden ist, nur nicht von Wigand, dessen vereinzelt stehende Angabe aber schon von mehreren Seiten widerlegt worden ist. • Vogl hat Schnitte von der China calisaya und anderen Chinarinden in einer Cochenillrothlösung liegen gelassen, aber er sah, dass sich alles Andere darin färbte, aber nicht die Bastzellen, selbst nicht nach der Einwirkung von Kalilauge, während, wie schon Oudemans (Jahresb. für 1856 S. 30) gezeigt hat, etwas Salzsäure oder Schwefelsäure sogleich eine wunderschöne rosenrothe oder violette Fär-

bung nicht blos der Bastzellen, sondern in betreffenden Fällen auch der Steinzellen in der Mittelrinde bewirkte, eine Färbung, die dadurch auch bei verholzten Zellen allgemein bewirkt wird.

Cochenillroth nehmen die Bastzellen der Chinarinden nicht auf, und wäre die Färbung damit ein Zeichen der Anwesenheit von Chinabasen, so müssten dieselben ausser im Zelleninhalte auch in den Membranen der nicht verholzten Elementarorgane vorhanden seyn. Die Aufnahme der Farbstoffe ist aber wahrscheinlich in anderen noch unbekannten Verhältnissen begründet.

Chinabasen. Im Jahresberichte für 1866 S. 90 und 281 habe ich mitgetheilt, wie De Vry einer neuen *amorphen und amorphe Salze bildenden Chinabase* auf die Spur gekommen ist, derselben aber, weil er sie noch nicht genügend zu isoliren und zu studiren vermochte, noch keinen Namen gegeben hat. In dem weiter unten folgenden Artikel „Cissampelos Pareira“ werde ich nun angeben, wie Flückiger (N. Jahrbuch der Pharmac. XXXI, 274) es als sehr wahrscheinlich dahinstellt, dass dieselbe nichts anderes als *Buxin* seyn dürfte, um bei neuen Untersuchungen gehörige Aufmerksamkeit darauf zu richten.

Weitere interessante Erfahrungen über bereits genau bekannte und officinelle Chinabasen werden weiter unten in der Pharmacie vorkommen.

Prüfung der Chinarinden auf ihren Gehalt an Chinabasen. Die Resultate seiner Versuche über das Verhalten der *Pikrinsalpetersäure* gegen organische Basen, worüber weiter unten in der Pharmacie bei den „Organischen Basen“ referirt werden soll, hat Hager (Pharmac. Centralhalle X, 137 und 145) zu einer neuen Bestimmungsmethode der Basen in Chinarinden angewandt und damit angeblich das noch nicht erledigte Problem, die Bestimmung derselben eben so sicher und vollkommen, als einfach und möglichst rasch (in 6 bis 8 Stunden) auszuführen, völlig zu lösen gefunden.

Zunächst handelt es sich darum, die Chinarinde aufzuschliessen und so vorzubereiten, dass sie einen klaren und rasch filtrirbaren Auszug liefert. Dieser Zweck wird erreicht, wenn man 10 Grammen der zur Prüfung vorliegenden Chinarinde grob oder fein gepulvert mit einer Mischung von 130 Grammen Wasser und 20 Tropfen einer Kalilauge von 1,3 specif. Gewicht übergiesst und damit unter öfterem Umrühren 1/4 Stunde lang sieden lässt. Ohne alle weitere Scheidung fügt man darauf 15 Grammen einer verdünnten Schwefelsäure von 1,115 specif. Gewicht allmälig hinzu (welche nicht allein hinreicht, das angewandte Kali zu sättigen, sondern auch die vorhandenen Chinabasen zu binden und in Lösung zu bringen), setzt das Kochen noch 15 und bei grob gepulverter China 20 Minuten lang fort, lässt etwas erkalten und bringt die ganze Masse in einen graduirten Glascylinder, um sie darin gleichförmig mit Wasser zu vermischen, bis ihr ganzes Volum 110 Cub. Cent. oder 110 Grammen Wasser entspricht, dann auf ein

Filtrum zu bringen und das Filtrat in einen graduirten Glascylinder aufzufangen. Freiwillig fliessen gewöhnlich 60 Cub. Cent. davon ab, aber wie viel das Abfliessende auch beträgt, so muss das Volum davon immer genau bestimmt *und nicht durch Nachwaschen vermehrt* werden. Zu diesem abgelaufenen Auszuge setzt man nun 50 Cub. Centimeter einer *gesättigten* Lösung von Pikrinsalpetersäure in Wasser (1 Theil Säure bedarf etwa 80 Theile Wasser zur Lösung). Selten dürfte zur völligen Ausfällung mehr nöthig werden, der Sicherheit wegen prüft man aber nach dem Absetzen des Niederschlags mit einigen Tropfen der Pikrinsalpetersäurelösung und setzt davon, wenn noch nöthig, mehr zu bis die Fällung vollendet ist. Nach halbstündiger Ruhe wird der Niederschlag abfiltrirt, gewaschen, bis Barytsalz nicht mehr Schwefelsäure anzeigt, getrocknet, zuletzt bei +100°, und gewogen. Dieser Niederschlag ist nun ein Gemisch der Verbindungen von Pikrinsalpetersäure mit den vorhandenen Chinabasen; er ist so unlöslich in Wasser, dass 1 Theil davon 12500 Theile Wasser zur Lösung bedarf, und dass man somit den geringen Theil, welcher davon in der Flüssigkeit bleibt und durch das Waschen fortgeht, um so weniger zu beberücksichtigen braucht, weil er durch fremde mitgefällte Stoffe gut ausgeglichen wird. Nach diesem Niederschlage erfolgt nun die Berechnung:

Zunächst erhöht man das Gewicht desselben auf das Volum der ganzen Abkochung: sie betrug 110 C. C. und wie viel davon auch für die Fällung verwandt worden war, so erhöht man seine Gewichtsmenge proportional für 110 C. C., um seine Quantität für die angewandten 10 Grammen Chinarinde zu erhalten, und multiplicirt man die so erhaltene Menge mit 10, so bekommt man seine Gewichtsmenge für 100 Theile der Chinarinde.

Schwieriger und verwickelter erscheint darauf seine Berechnung auf Chinabasen, und hier nimmt Hager eine China calisaya zum Ausgangspunkt, welche nach bisherigen Bestimmungen 2,5 Proc. Chinin, 0,5 Proc. Chinidin und 0,5 Proc. Cinchonin, zusammen also 3,5 Procent Chinabasen enthält, und berechnet (mit der Annahme, dass die Atomgewichte dieser 3 Basen nur so wenig von einander verschieden seyen, wie die Zahlen 162 für Chinin, 164 für Chinidin und 154 für Cinchonin), dass jene 3,5 Procent Basen 8,24 Procent von der Mischung ihrer pikrinsalpetersauren Salze liefern würden. Ergäbe mithin die vorhergehende Berechnung eine solche Menge von derselben für 100 Theile der geprüften Chinarinde, so würde diese der als normal angenommenen China Calisaya entsprechen.

Als nun Hager Cabinetsstücke von der China Calisaya nach der oben gegebenen Methode prüfte, bekam er daraus aber 9,9 Procent von dem Gemisch der pikrinsalpetersauren Salze, und nach der zuletzt angenommenen Berechnung würde diese China (8,42 : 3,5 = 9,9 : 4,115) 4,115 Proc. Chinabasen enthalten.

So lange, wie Pharmacopoeen nichts anderes fordern, als den summarischen Gehalt an Chinabasen, dürfte diese neue Bestim-

mungsmethode sich offenbar sehr empfehlen, sowie man aber die Forderung auch auf ein bestimmtes relatives Verhältniss der Basen ausdehnt, wodurch bekanntlich allein nur der wahre Werth der Chinarinden festgestellt werden kann, so erscheint Hager's Verfahren nur als eine vielleicht zweckmässige Abscheidung der Basen, um sie dann sowohl von der Pikrinsalpetersäure als auch sie selbst von einander zu trennen und ihrer relativen Gewichtsmenge nach zu bestimmen, nach bekannten Methoden, welche man dazu am zweckmässigsten erachtet.

Im Jahresberichte für 1864 S. 70 habe ich ferner eine Analysirmethode der Chinarinden von De Vry angegeben, welche zum Zweck hatte, die Chinabasen nicht allein möglichst vollständig aus den Rinden abzuscheiden, sondern auch die einzelnen Basen wiederum von einander zu trennen, um sie sowohl ihrer summarischen als relativen Menge nach möglichst genau quantitativ zu bestimmen, ohne den Vorwurf zu involviren, durch die Operationen isomerische Modificationen von den natürlichen Chinabasen hervorgebracht zu haben, wie man früher namentlich von dem Chinidin behauptet hatte. De Vry (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1869 p. 289) ist nun der Meinung, dass sein Verfahren diesen Anforderungen auch jetzt noch völlig entspreche und dass es sich auch bei der Anwendung von Van der Burg (Jahresb. für 1866 S. 92) bestätigt habe, dass es aber, namentlich wenn man viele Rindenproben zu untersuchen hätte, etwas umständlich sey, daher er das folgende kürzere Verfahren ermittelt habe und nun mittheile:

Zunächst bringt man eine möglichst grosse Menge von der Chinarinde zu einem so feinen Pulver, wie man es beim Absieben durch ein Florsieb, welches auf 1 Pariser Quadratzoll 80 Fäden hat, bekommt. Das gesammte Pulver wird gut durcheinander gemengt, bei 100° getrocknet und 3 Mal 10 Grammen für 3 neben einander zur Controlirung der Resultate vorzunehmende Analysen abgewogen, um nun jede der 3 Portionen unabhängig von einander auf folgende Weise zu bearbeiten:

Man übergiesst sie mit 80 Cub. Cent. eines Wassers, dem man 4 Procent stark rauchender Salzsäure zugesetzt hat, und lässt unter öfterem Durchrühren 24 Stunden lang maceriren. Für die weitere Behandlung dieser Masse bedient man sich einer 16 M. M. im Durchmesser haltenden und etwa 42 C. M. langen Glasröhre, deren ein Ende bis etwa zur Hälfte dünner ausgezogen worden ist, schiebt in dieses dünnere Ende ein unvollkommen abschliessendes vielkantiges Stück Bimstein, stellt die Röhre senkrecht und unter das untere engere Ende ein Becherglas. Nun bringt man das macerirte Chinarindenpulver mit dem Auszuge durchgerührt so rasch wie möglich in diese Röhre. Anfänglich läuft der Auszug trübe ab, aber bald darauf, wenn das Pulver auf dem Bimsteinstück eine Art Filtrum gebildet hat, völlig klar und, sobald dieses erfolgt, wechselt man das Becherglas gegen ein gewogenes, engmündiges und cylindrisches Glas, welches etwa 200 C. C. Flüssigkeit aufneh-

men kann, um darin den klar austropfenden Auszug aufzufangen. Nach dem Abtropfen desselben lässt man durch das Chinarindenver allmälig so viel Salzsäure-haltiges Wasser (womit auch das Becherglas zunächst gehörig nachgespült werden muss) deplacirend durchgehen, bis der gesammte Auszug möglichst genau 150 Grammen beträgt. Diesen klaren Auszug versetzt man mit einer titrirten concentrirten Lösung von kaustischem Natron in etwas grösserer Menge, wie die vorhandene Salzsäure zur Sättigung bedarf, verschliesst die Flasche und schüttelt gut durcheinander. In dem Falle, wo der Ueberschuss an Natronlauge nicht genügend gross war, in Folge dessen das Gemisch schmutzig rothgrau und trübe erscheint und die Chinabasen sich nicht scharf daraus abscheiden, muss noch ein wenig Natronlauge zugesetzt und damit gut durchgeschüttelt werden, worauf sich dann die Chinabasen in einer dunkelrothen Flüssigkeit zu weissen und zusammenhängenden Flocken rasch absetzen. Ist dies der Fall, so schüttelt man noch einmal gut durch, stellt 24 Stunden lang ruhig, filtrirt hierauf den Niederschlag durch ein geeignetes Filtrum ab und wäscht ihn darauf nach dem Abtropfen noch 2 Mal nach einander jedesmal mit 23 C. C. destillirtem Wasser ab. Nach dem Abtropfen legt man das Filtrum auf Löschpapier und wechselt dieses darunter so oft wiederholt, bis die Chinabasen auf dem Filtrum so bröckelig geworden sind, dass man sie leicht davon abnehmen kann. Man bringt sie nun in ein Becherglas, zieht sie 3 Mal nacheinander, jedesmal mit 20 Grammen Alkohol von 0,8 spec. Gew. im Wasserbade digerirend aus, lässt alle 3 Auszüge der Reihe nach durch ein und dasselbe Filtrum gehen (die beiden ersten durch Abgiessen und den dritten mit dem ungelösten Rückstande. Die vereinigten klaren und fast farblosen Auszüge lässt man auf einem tarirten Schälchen auf einem Wasserbade zur Trockne verdunsten und darauf so lange verweilen, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet. Wägt man nun das Schälchen und zieht von dem Gewicht das des Schälchens selbst ab, so erhält man die summarische Gewichtsmenge der Chinabasen, welche 10 Grammen der geprüften Chinarinde enthalten, und welche mit 10 multiplicirt die Procente derselben ergibt. Bei guter Bearbeitung stimmt die Ausbeute von allen 3 vergleichenden Analysen bis in die zweite Decimalstelle überein.

Um dann die darin mit einander gemengten Chinabasen zu trennen und dadurch speciell kennen zu lernen, vereinigt man sie von allen 3 Bestimmungen und löst sie in sehr verdünnter Essigsäure auf, von der sie auch in den meisten Fällen unter Zurücklassung von nur einer Spur eines dunkel gefärbten harzigen Körpers aufgelöst werden, und in dieser Lösung können nun die verschiedenen Chinabasen sowohl qualitativ als auch bei daran reichen Chinarinden quantitativ bestimmt werden, und zwar in folgender Art:

Man versetzt die schwach saure essigsaure Lösung der Basen mit einer concentrirten Lösung von Jodkalium, wodurch ein harz-

artiger Niederschlag entsteht, der durch etwas zugefügten starken Alkohol und Rühren seine harzige Beschaffenheit verliert und sandig wird. Verhält sich die Flüssigkeit mit dem Jodkalium nun so, so betrifft der Niederschlag jodwasserstoffsaures Chinidin; man rührt dann noch einmal gut und die Glaswand reibend durch, stellt 24 Stunden ruhig, sammelt nun den Niederschlag auf einem Filtrum, wäscht ihn mit ein wenig Weingeist ab, trocknet bei +100° und wägt. 100 Theile des so erhaltenen jodwasserstoffsauren Chinidins entsprechen 71,68 Theilen wasserfreien Chinidins.

Hierauf wird die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit auf einem Wasserbade so lange erhitzt, bis der Alkohol daraus vollständig ausgetrieben worden ist. Sie erscheint dann trübe und wird, durch ein Paar Tropfen verdünnter Schwefelsäure klar gemacht, in einen Scheidetrichter gebracht, worin man sie mit ein wenig starker Natronlauge und 15 C. C. Aether versetzt, damit gut durchschüttelt und bis zum folgenden Tage ruhig stellt, damit sich der Aether oben auf wieder ansammelt und etwa mit aufgelöstes, eventuell vorhandenes Cinchonidin an den Wänden des Glases krystallinisch wieder abscheiden kann. Der abgeschiedene Aether enthält dann nur vorhandenes Chinin aufgelöst; er wird abgenommen und die Flüssigkeit darunter nochmals mit 15 C. C. Aether in derselben Art ausgeschüttelt (derselbe also ebenfalls erst nach 24stündiger Ruhe wieder abgenommen). Beide Aether-Auszüge werden vereinigt, in einem tarirten Glasschälchen auf einem Wasserbade zur Trockne verdunstet und, wenn kein Gewichtsverlust mehr stattfindet, gewogen. Nach Abzug des Gewichts von dem Schälchen hat man das Gewicht für das vorhandene Chinin aus 30 Grammen der angewandten Chinarinde, was danach leicht auf Procente zu berechnen ist.

Die mit Aether ausgeschüttelte Flüssigkeit enthält eventuell vorhandenes Cinchonin und Cinchonidin; man macht sie mit Schwefelsäure schwach sauer, filtrirt wenn nöthig und fällt die noch vorhandenen Basen mit Natron aus, filtrirt dieselben ab, wäscht mit Wasser, trocknet und wägt sie. Diese in Aether unlöslichen Chinabasen sind immer Cinchonin, eventuell mit Cinchonidin gemengt. Aber da es unmöglich ist, bei so kleinen Mengen diese beiden Basen mit Genauigkeit quantitativ von einander zu scheiden und zu bestimmen, so muss man sich bei der Prüfung der Chinarinden mit einer qualitativen Nachweisung des Cinchonidins in dem Cinchonin begnügen, und zwar auf folgende Weise: Man löst das fragliche Gemisch in der möglichst kleinsten Menge von verdünnter Schwefelsäure auf, erhitzt diese Lösung mit kohlensaurem Kalk und filtrirt dann noch siedend heiss; ist nun Cinchonidin vorhanden, so erscheinen in dem Filtrat nach einigen Stunden seideartige und dem gewöhnlichen basisch schwefelsauren Chinin sehr ähnliche Krystalle von basisch schwefelsaurem Cinchonidin, während basisches schwefelsaures Cinchonin aufgelöst bleibt.

Dieses Verfahren gewährt nach De Vry, gleichwie mehrere andere Methoden, zwar keine mathematische Genauigkeit, aber es

gibt, wenn man, wie angegeben, 3 oder doch wenigstens 2 einander sich controlirende Analysen neben einander sorgfältig ausführt, doch bis in die zweite Decimalstelle übereinstimmende Resultate.

Werth der Wurzelrinde von Chinabäumen. In einer dritten Mittheilung der Resultate seiner quinologischen Studien theilt De Vry (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmac. in Nederland 1869 p. 1) die Ergebnisse mit, welche er bei der Untersuchung zweier Proben der Wurzelrinde von 7jährigen Exemplaren der Cinchona succirubra aus den Neilgherries in Ostindien erhalten hat, und welche ganz besonders geeignet auftreten, seine Erfahrungen und Ansichten über die wichtige Bedeutung der Wurzelrinde von Cinchona-Arten (Jahresb. für 1868 S. 76) auf's Neue zu bestätigen. In der *einen* dieser Proben fand er nämlich 11,73 Procent Chinabasen, wovon sich 4,774 in Aether auflösten, und daneben 0,676 Procent Chinovasäure, und aus der *anderen* Probe bekam er sogar 11,76 Proc. Chinabasen, wovon sich 4,31 in Aether lösten, und daneben 0,467 Procent Chinovasäure. — Ein solcher Gehalt übersteigt wohl alle Erwartung und kann nur eine allgemeine Berücksichtigung der Wurzelrinden hervorrufen, wenn nur die Bäume darum nicht das Leben hergeben müssten!

China de Puerto Cabello. Von einer neuen durch das Handlungshaus B. Polly et C. in Hamburg bezogenen Sendung dieser China (Jahresb. für 1867 S. 89 und für 1868 S. 79) hat Wittstein (Vierteljahresschrift XVIII, 579) eine Portion bekommen und dieselbe noch einmal auf ihren Gehalt an Chinabasen untersucht mit Resultaten, die ich hier mit denen der früheren Analyse von 1867 zur Vergleichung neben einander stelle:

	1867	1869
Chinin	1,20	1,31 Procent
Cinchonin	1,00	0,75 „

Der summarische Gehalt an Chinabasen in dieser China ist demnach bei dieser neuen Sendung allerdings ein wenig geringer, aber der relative Gehalt an Chinin zum Vortheil der China ein wenig grösser befunden worden. — Der Kaufpreis dieser China ist von der erwähnten Firma noch ansehnlich herabgesetzt worden.

Cascara del Quina de Puerto Rico ist eine neue *falsche China*, welche Sandahl (Nordiskt medicinskt Arkiv I, 3. Häft p. 50) aus Porto Rico vom Apotheker Hjalmarson mit den Bemerkungen bekommen hat, dass sie wahrscheinlich von einer Exostemma-Art gewonnen werde, dass er darin eine neue organische Base, *Caribin* genannt, gefunden habe, und dass sie sich als ein gutes Fiebermittel gezeigt hätte.

Die vorhergehende China de Puerto Cabello kann diese Rinde daher nicht seyn, dagegen vielleicht die im vorigen Jahresberichte S. 82 nach Henkel beschriebene Rinde von der Coutarea latiflora.

Fraxineae. Fraxineen.

Fraxinus excelsior. Bei der chemischen Untersuchung der *Eschenblätter*, deren Resultate im vorigen Jahresber. S. 85 mitgetheilt wurden, hatte Gintl ausser den nachgewiesenen Bestandtheilen (Inosit, Mannit, Quercitrin, Traubenzucker und Gummi) auch noch eine Säure bemerkt, ohne dieselbe schon damals genauer zu erforschen. Er hat nun (Journ. für pract. Chemie CVI, 489—501) dieselbe in grösserer Menge dargestellt und durch eine sehr ausführliche Prüfung nachgewiesen, dass sie

Aepfelsäure $= HO + C^4H^4O^4$ in der Modification ist, wie dieselbe aus Monobrombernsteinsäure (Jahresb. für 1861 S. 143) und aus optisch unwirksamer Asparaginsäure künstlich hergestellt werden kann. Das Weitere muss in der Abhandlung nachgesehen werden.

Fraxinus Ornus. Bei einer mündlichen Unterhaltung von Hanbury mit Flückiger hatte der Letztere es als auffällig bezeichnet, dass in der älteren Geschichte von Sicilien keine Rede von einer Production der *Manna* auf dieser Insel sey, und hat Hanbury (Pharmac. Journ. and Transact. 2. Ser. XI, 326) dadurch Veranlassung gefunden, das Geschichtliche über die Manna von Sicilien einmal genauer zu verfolgen, wobei es ihm gelang, namentlich unter bereitwilliger Hülfe vom Colonel Yule in Palermo eine Reihe von Angaben darüber in der alten Literatur aufzufinden, nach deren specieller Vorlage er daraus Folgendes resumiren zu können glaubt:

Die in Europa zu allererst bekannt gewordene Manna hat wahrscheinlich einen orientalischen Ursprung gehabt.

Die Einsammlung der Manna von der Manna-Esche hat in Calabrien in der ersten Hälfte des fünfzehnten Jahrhunderts ihren Anfang genommen.

Die künstliche Beförderung des Ausfliessens des Mannasafts aus der Mannaesche durch Einschnitte ist erst gegen die Mitte des sechszehnten Jahrhunderts eingeführt worden, und alle Manna, welche vor dieser Zeit gesammelt worden war, ist nur freiwillig exsudirte gewesen.

Auf Sicilien hat die Gewinnung der Manna erst viel später begonnen, wie in Calabrien, denn wiewohl auf Sicilien ein *Gibilmanna* genanntes Gebirge vorkommt, dessen Name auf eine Gewinnung der Manna auf Sicilien in dem Zeitraume von 827 bis 1070 hindeuten könnte, so liegt darüber doch keine sichere Nachweisung vor.

Umbelliferae. Dolden.

Wie interessante Resultate die chemischen Untersuchungen der Umbelliferen auf ihre eigenthümlichen Bestandtheile ergeben, zeigt auf's Neue die von Zincke (Annal. der Chem. und Pharmac. CLII, 1—21) ausgeführte Erforschung des flüchtigen Oels aus den

Früchten der auch wohl mit „gigantium“ gekennzeichneten grossen Varietät von

Heracleum Sphondylium, einer Umbellifere, welche in früheren Zeiten unter den Arzneigewächsen eine Rolle gespielt hat, aber schon lange nur aus dem Grunde in Erinnerung bleiben musste, weil ihre Wurzeln die allergewöhnlichste Substitution für die wahre Pimpinellwurzel (Jahresb. für 1860 S. 48) gewesen und zum Theil auch noch ist. Aus diesem Grunde werde ich hier, um die Grenzen der Pharmacognosie nicht zu weit zu überschreiten, auch nur die Resultate der Untersuchung in allgemeinen Zügen vorführen, zumal gerade die Früchte niemals officinell waren.

Zincke bekam aus 80 Pfund frischer Früchte nur 120 Grammen von dem Oel = 0,3 Procent. Dieses Oel war hellgrün, dünnflüssig, roch schwach nicht unangenehm, schmeckte brennend scharf, reagirte schwach sauer, gab mit $\dot{N}a\dot{\dot{S}}^2$ keine Verbindung, hatte 0,864 specif. Gewicht, begann bei +190° zu sieden, worauf der Siedepunkt allmälig höher stieg, und das Oel sich dadurch als ein Gemenge von mehreren ungleich flüchtigen Körpern erwies. Zwei Fractionen wurden für die genauere Untersuchung gesammelt, wovon die eine 14 Grammen betrug und bei +190 bis 195° siedete, und die andere 40 Grammen ausmachte und bei +206 bis 208° siedete.

Die *zweite* Fraction von +206 bis 208° Siedepunkt war wasserhell, dünnflüssig, roch apfelsinenartig, schmeckte brennend gewürzhaft, war in Wasser fast unlöslich, mit Alkohol und Aether dagegen mischbar, hatte 0,8717 specif. Gewicht bei +16°, und wurde bei der Analyse nach der Formel $C^{20}H^{40}O^4$ zusammengesetzt gefunden. Als dann diese Fraction mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol behandelt wurde, erhielt Zincke nach der Gleichung

$$\frac{C^{20}H^{40}O^4}{\dot{K}\dot{H}} = \begin{cases} \dot{K} + C^4H^6O^3 \\ C^{16}H^{36}O^2 \end{cases}$$

essigsaures Kali und einen bis dahin noch unbekannten Alkohol, welchen er

Octyl-Alkohol = $C^{16}H^{36}O^2$ genannt hat. Dieser neue Alkohol ist ein farbloses öliges Liquidum von 0,830 specif. Gewicht bei +16°, in Wasser fast unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar, riecht eigenthümlich durchdringend aromatisch, schmeckt süsslich und hintennach brennend scharf, und siedet bei +190° bis 192°. — Die zweite Fraction des Oels ist demnach von diesem Alkohol der

Essigsäure-Aether oder *essigsaures Octyloxyd* = $C^{16}H^{34}O + C^4H^6O^3$, und als Zincke diesen Aether mit Essigsäure aus dem erhaltenen Octyl-Alkohol künstlich herstellte, besass das Product dieselben Eigenschaften der zweiten Fraction aus dem natürlichen Oel. — Aus dem Octyl-Alkohol hat Zincke ferner noch dargestellt:

Valeriansaures Octyloxyd = $C^{16}H^{34}O + C^{10}H^{18}O^3$
Benzoësaures „ = $C^{16}H^{34}O + C^{14}H^{10}O^3$

Octylsaures Octyloxyd $= C^{16}H^{34}O + C^{16}H^{30}O^{3}$
Octylchlorür $= C^{16}H^{34}Cl$
Octylbromür $= C^{16}H^{34}Br$
Octyljodür $= C^{16}H^{34}J$,

worüber das Weitere in der Abhandlung gelesen werden muss. Das octylsaure Octyloxyd enthält die

Octylsäure $= C^{16}H^{30}O^{3}$ oder die dem Octyl-Alkohol in derselben Weise, wie Essigsäure den Aethyl-Alkohol, entsprechende Säure, und hat Zincke sie auch aus dem Octyl-Alkohol künstlich dargestellt.

Die Octylsäure bildet eine weisse strahlig-krystallinische Masse, riecht schwach, schmeckt scharf und ranzig, schmilzt bei +16°, siedet und sublimirt unverändert bei +232° und der Dampf reizt stark zum Husten. Löst sich schwer in heissem Wasser und krystallisirt daraus in schönen dünnen Blättchen, dagegen leicht in Alkohol, Aether und Benzol, die sie dann beim Verdunsten als eine krystallinische Masse zurücklassen.

Der Octyl-Alkohol und die davon derivirende Octylsäure besitzen demnach dieselbe Zusammensetzung, wie der Capryl-Alkohol und die davon entstammende Caprylsäure (Jahresb. für 1858 S. 184 und für 1861 S. 195), aber sie sind damit nicht identisch, sondern bis auf Weiteres nur als isomerisch oder metamerisch zu betrachten, und erklärt Zincke daher seinen Alkohol für einen *primären* und den Capryl-Alkohol für den *secundären* davon.

Von der *Octylsäure* hat Zincke ferner die Salze mit *Natron, Baryt, Kalk, Talkerde, Bleioxyd, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, Kupferoxyd, Manganoxyd, Quecksilberoxyd* und *Aethyloxyd* dargestellt und characterisirt.

Er hat ferner aus diesem Alkohol einen *Octylwasserstoff* $= C^{16}H^{36}$ und ein *Dioctyl* $= C^{32}H^{68}$ dargestellt.

Die *erste* Fraction des Oels von +190 bis 195° Siedepunkt stellte sich physikalisch und chemisch als in den Früchten fertig gebildeter Octyl-Alkohol heraus.

Aus dem bei einer höheren Temperatur siedenden Theil des Oels konnte ferner ein öliger, geruch- und geschmackloser Körper isolirt werden, der zwischen +268 und 271° siedete, und welcher sich bei seiner genaueren Untersuchung als ein Säure-Aether von der

Capronsäure mit Octyloxyd herausstellte, und der also natürliches *capronsaures Octyloxyd* $= C^{16}H^{34}O + C^{12}H^{22}O^{3}$ ist.

Das mit dem Oel aus den Früchten mit überdestillirte Wasser reagirte sauer, und Zincke fand darin Essigsäure und Capronsäure im freien Zustande.

Ptychotis Ajowan. Aus den Früchten dieser ostindischen Umbellifere hat Müller (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin II, 130) das Oel abdestillirt, dann mit dem aus

Thymus vulgaris verglichen und es mit demselben so völlig identisch befunden, dass nur der Geruch einen Unterschied darbietet. Beide bestehen aus Thymian (soll wohl „Thymen" heissen),

Cymol und Thymol, und die beiden letzten Körper sind in beiden Oelen identisch. Das Thymol aus der Ptychotis Ajowan fand er Anderer Angaben entgegen in Alkalien völlig auflöslich (vrgl. Jahresberichte für 1853 S. 139; für 1856 S. 45; für 1860 S. 195 und für 1868 S. 389).

Die medicinische Bedeutung, welche das Thymol zu erlangen Aussicht hat, wird in der Pharmacie beim „Thymyl-Alkohol" angegeben werden.

Menispermeae. Menispermeen.

Cissampelos Pareira. Bekanntlich leitet man schon seit vielen Jahren, ungeachtet mancher entgegenstehender Nachrichten, die 1648 durch Piso in Europa bekannt gewordene und hier dann allmälig überall in Gebrauch gezogene, gegenwärtig aber nur noch stellenweise angewandte *Radix Pareirae bravae* fast allgemein und arglos von der erwähnten Menispermee ab. Aber schon was Wright über die Wurzel von der Cissampelos Pareira, nachdem er diese Liane auf Jamaika beobachtet hatte, angegeben hat, wäre sehr geeignet gewesen, diese Ableitung als einen Irrthum aufzufassen, hat jedoch nicht die gebührende Beachtung gefunden, indem sie nur von wenigen Autoren (wie z. B. Guibourt) als noch fraglich bezeichnet wird. Immerhin mag die Pareira brava im Anfange der Cissampelos Pareira entnommen worden seyn, aber sämmtliche Portionen, welche seit einer unnachweisbar zurückreichenden Zeit als Radix Pareirae bravae in unseren Handel gekommen, durch diesen in europäischen Apotheken verbreitet, pharmacognostisch beschrieben, chemisch untersucht und medicinisch angewandt worden sind, stammen nicht von der Cissampelos Pareira, sondern von einer oder wahrscheinlicher von mehreren anderen, weiter unten bezeichneten Menispermeen, wie dieses jetzt Flückiger (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXI, 257—276) in einer wohl völlig begründeten Weise nachweist, und er schliesst daran auch noch eine genauere Untersuchung des von mir in der uns bisher nur bekannten Pareira brava entdeckten Pelosin's, sowie die Nachweisung, dass Buxin, Bibirin (gewöhnlich „Bebeerin" genannt) und wahrscheinlich auch Paricin etc. keine andere Basen, wie jenes Pelosin, sind.

Flückiger glückte es nämlich durch Vermittlung von Hanbury die wahre Wurzel der Cissampelos Pareira vom Director Wilson aus dem botanischen Garten bei Bath auf Jamaika zu bekommen, deren Echtheit demnach wohl nicht fraglich steht. Eine genauere Beschreibung dieser Wurzel, von der auch ich einige Stücke gütigst mitgetheilt erhalten habe, ist von Flückiger noch nicht gegeben, sondern einer zukünftigen Abhandlung vorbehalten worden, und will ich daher nicht darin vorgreifen, aber erwähnen, was er selbst schon darüber anführt.

Die Wurzel der Cissampelos Pareira bekam Flückiger von einer Dicke bis höchstens nur zu 3/4 Zoll; sie zeigt auf dem Quer-

schnitt allerdings völlig die für die Menispermeen so characteristische Structur, namentlich die vom Centrum ausgehenden zahlreichen und sternförmig gestalteten Markstrahlen, aber das Centrum derselben ist in der Mitte belegen und sind dieselben auch nicht in concentrische Zonen (nicht Jahresringe) getheilt, wodurch die käufliche Pareira brava so unverkennbar characteristisch auftritt, zumal auch das Centrum derselben nicht in der Mitte, sondern stets nach einer Seite hin belegen ist, so dass jene Zonen um dasselbe herum von dieser Seite aus nach der entgegengesetzten Seite hin allmälig grössere und dickere Curven machen. Die Wurzel der Cissampelos Pareira schmeckt ferner nur bitter, die käufliche Pareira brava aber bekanntlich der Dulcamara ähnlich süss und hintennach widrig bitter.

Aber darum enthält, wie Flückiger zeigt, die wahre Wurzel von der Cissampelos Pareira doch *Pelosin* und zwar reichlicher, wie die Sorte der Radix Pareirae bravae, welche er vergleichend darauf untersuchte, und daneben einen neutralen, in schönen mikroscopischen hexagonalen Tafeln krystallisirenden Körper, den er nach dem cingalesischen Namen für die Cissampelos Pareira „Deyamitta“

Deyamittin nennt. Die geringe Menge, welche Flückiger davon zu erzielen vermochte, gestattete jedoch noch keine genauere chemische Untersuchung desselben, und führt er als ein characteristisches Kennzeichen davon nur an, dass es beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure eine prachtvoll dunkelblaue Farbe annimmt. — Was Flückiger nun weiter über das Pelosin in Rücksicht auf Bereitung, Eigenschaften, Zusammensetzung und Uebereinstimmung mit dem Buxin, Bibirin und Paricin erforscht und mitgetheilt hat, werde ich gleich nachher ungetrennt folgen lassen. — Wir wollen daher diese Wurzel von jetzt an zur Vermeidung von Missverständnissen

Radix Cissampeli Pareirae nennen. — Flückiger hat mir von derselben einige Stücke gütigst mitgetheilt und erlaube ich mir darüber noch die Bemerkung anzuschliessen, dass sie mit der Drogue, welche im vorigen Jahresberichte S. 49 und 50 unter dem Namen

Guaco aufgeführt wurde, in allen pharmacognostischen Beziehungen so übereinstimmt, um die Identität mit derselben nicht bezweifeln zu können. Diese neuerdings als werthvolles Heilmittel der Syphilis in Gebrauch gekommene Guaco erscheint daher auch nicht als das Product von der Aristolochia cymbifera etc., wie Guibourt und Fristedt annehmen, sondern als das von der Cissampelos Pareira, und sehe ich darin recht, so kann ich noch hinzufügen, dass diese Drogue in neuerer Zeit zuweilen wieder, wiewohl nur versuchsweise, in kleinen Partieen in unseren Handel gekommen ist, wenigstens habe ich von verschiedenen Droguisten davon Proben erhalten, welche mit verschiedenen Namen: Radix Guaco, Radix Gudowina und Radix Guvavina bezeichnet waren. — Dagegen ist die Wurzel, mit welcher Winckler (Jahresb. für 1864

S. 82) arbeitete, und in welcher derselbe ebenfalls Pelosin fand, nach Flückiger weder diese Radix Cissampeli Pareirae, wie man vermuthen könnte, noch die folgende Radix Pareirae bravae, und verspricht Flückiger eine genauere Characteristik davon nachzuliefern.

Wenn also, was kaum mehr nachzuweisen seyn dürfte, die Wurzel von der Cissampelos Pareira ursprünglich unter dem Namen Radix Pareirae bravae bei uns bekannt geworden war und Anwendung fand, und daher hier so lange keine unrichtige Ableitung derselben vorlag, als sie wirklich echt vorkam, so hat sie ein eben solches Schicksal erlebt, wie die Cortex winteranus (Jahresb. für 1863 S. 57 und 75), und gleichwie der Apotheker bis auf Weiteres die Rinde von Cinnamodendron corticosum, und nicht von Drimys Winteri, dispensiren muss, wenn gegenwärtig Aerzte Cortex Winteranus verordnen, dürfte auch hier, wenn Aerzte Radix Pareirae bravae fordern, nicht die Wurzel von Cissampelos Pareira, sondern die derselben seit vielen Jahren untergeschobene und im Folgenden besprochene Wurzel gewählt werden müssen, deren wenigstens eine Art, wie Flückiger jetzt nachweist, von der

Botryopsis platyphylla Miers (Cocculus platyphyllus St. Hil) gewonnen wird, und deren sämmtlichen Varietäten schon seit so vielen Jahren im Handel, Apotheken, Lehrbüchern und Pharmacopoeen den gemeinschaftlichen Namen

Radix Pareirae bravae führen, dass den Aerzten nur die Wirkungen derselben bekannt sind, wenn sie diesen Namen beim Verordnen gebrauchen.

Die diesen Namen führende landläufige Drogue ist schon so oft gekennzeichnet und auch bildlich vorgestellt, sowie in ihrer Organisation überhaupt so characteristisch, dass ich es für völlig überflüssig halte, sie noch einmal zu beschreiben, und dass eine Verwechselung unmöglich erscheint. Bemerken will ich hier jedoch, dass sie seltener nur fingerdicke Stücke bildet, sondern gewöhnlich viel dicker ist, selbst 5 Zoll im Durchmesser halten kann, dass ihre leichte und sichere Erkennung besonders durch die oben schon erwähnten, am Querschnitt auffallend hervortretenden, concentrischen Zonen bedingt wird, deren Centrum stets nach einer Seite liegt, und dass gerade in der Anzahl dieser sich leicht von einander ablösenden Zonen eine besondere Veranlassung vorliegt, mehrere Arten von der Drogue zu unterscheiden, welche wahrscheinlich nicht von einer Pflanze, sondern von mehreren einander sehr nahe stehenden Gewächsen herrühren. Die Anzahl dieser Zonen kann nämlich von 5 bis zu 24 hinaufgehen, und scheint sie nicht von dem Alter der Pflanze abhängig zu seyn, denn an einem nur 1¼ Zoll dicken Stück zähle ich 12 und an einem 5 Zoll dicken Stück dagegen nur 9—10 solcher Zonen, die natürlich dann um so schmaler sind, je grösser ihre Anzahl in Stücken von gleichem Durchmesser. In dem einen Stück, welches ich der Güte des Herrn Flückiger verdanke, und welches derselbe von Peckolt aus Rio Janeiro bekommen hatte, zähle ich bei einer Dicke von

etwa $1^1/_4$ Zoll selbst nur 3 bis 4 Zonen, und kann diese letztere Probe entschieden als von Botryopsis platyphylla herrührend angesehen werden, weil sie Peckolt selbst bei Rio Janeiro, in deren Vorstädten die Pflanze schon häufig wächst, davon eingesammelt hatte. Die Pflanze heisst dort *Abutua* oder *Butua* und wird die Wurzel derselben nicht allein dort in Apotheken gehalten, sondern auch ausgeführt, besonders nach Nordamerika. — Von welchen Menispermeen nun die übrigen Varietäten herrühren, müssen weitere Nachforschungen an Ort und Stelle aufklären. Bei einigen Schriftstellern findet man zwar Cissampelos microcarpa, C. argentea, C. guayaquilensis, C. glaberrima, C. ebracteata, C. ovalifolia, C. mauritiana, C. Caapeba und Abuta rufescens als Quellen derselben vermuthet, aber wegen der so eigenthümlichen und analogen Organisation sollte man vielmehr vermuthen, dass sie alle nur von Arten der Gattung Botryopsis erzeugt würden. In Folge der erwähnten Differenzen ist auch Flückiger der Ansicht, dass sie durch verschiedene Ursprungspflanzen bedingt seyn dürften. — Was nun das von mir entdeckte

Pelosin anbetrifft, so hat es Flückiger sowohl in der Radix Cissampeli Pareirae als auch in der Radix Pareirae bravae gefunden und gezeigt, dass es entschieden eine Base ist, aber gerade keine auffallende Eigenschaften besitzt, sowie er auch unsere Kenntnisse davon in Betreff der Bereitung und der Eigenschaften mehrfach berichtigt und erweitert.

Die Base hat ihren Sitz nur in den Parenchymtheilen und wird daher die Bereitung derselben sehr erleichtert, wenn man das Material durch Zerstampfen und Absieben der holzigen Theile auf einen kleineren Raum reducirt. Man kann dasselbe nun mit Alkohol auskochen, den filtrirten Auszug durch Destilliren von Alkohol befreien, den Rückstand mit Wasser verdünnen und vom ausgeschiedenen Harz abfiltriren, oder auch das Material mit kaltem Wasser, dem ein wenig Oxalsäure oder Essigsäure zugesetzt worden, extrahiren und den Auszug filtriren. In beiden Fällen scheidet man das Pelosin dann durch kaustisches Natron ab, von dem man einen Ueberschuss vermeidet, weil die Base darin löslich ist und daher sonst ein dem Ueberschuss entsprechender Theil verloren gehen würde. Unzweckmässiger ist es, wenn man, wie ich früher, kohlensaures Natron anwendet, weil die Base auch in Kohlensäure löslich ist. Das so ausgefällt erhaltene Pelosin wird nun weiter gereinigt, entweder durch Wiederauflösen in verdünnter Essigsäure, Entfernen der dabei ungelöst bleibenden fremden Stoffe und durch partielle Fällung mit Aetznatron, oder dadurch, dass man es in Wasser suspendirt, unter Druck gewaschene Kohlensäure bis zur Auflösung einleitet, die ungelösten fremden Stoffe abfiltrirt und aus dem Filtrat durch Austreiben der Kohlensäure mittelst Erhitzen die Base abscheidet. Schliesslich wird dieselbe in Aether gelöst und durch Verdunsten der filtrirten Lösung rein gewonnen, wozu man sie zweckmässig vorher gut austrocknet, weil sie im feuchten Zustande viel schwieriger und langsamer von dem Aether

aufgelöst wird. Auf diese Weise bekam Flückiger aus dem abgestampften Pulver der Radix Cissampeli Pareirae $^1/_2$ Procent und aus der ganzen Radix Botryopsidis platyphyllae nur 1 Pro-Mille reines Pelosin, welches sich aus beiden Materialien völlig gleich beschaffen auswies.

Arbeitet man in dieser Weise mit der Radix Cissampeli Pareirae, so enthält der Theil, welcher von dem mit Natron gefällten Niederschlage beim Lösen in Salzsäure zurückbleibt, das oben bereits erwähnte *Deyamittin* und man kann dasselbe daraus mit siedendem Alkohol ausziehen und nach dem Abfiltriren aus diesem krystallisiren lassen.

Das lufttrockne Pelosin ist ein weisses völlig unkrystallisirtes, sehr lockeres und elektrisches Pulver, welches sich rasch und leicht in Aethyl-Alkohol, Amyl-Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton, aber in Aether und Schwefelkohlenstoff langsam und schwerer auflöst. Die Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff ist erst später bemerkt und scheint sich derselbe zur schliesslichen Reinigung vielleicht besser wie der Aether zu eignen. Dass ich dieses *wasserhaltige* Pelosin 1838 als unlöslich in Aether bezeichnet habe, hat darin seinen Grund, dass ich wohl nicht Aether genug anwandte und die langsame oft einen ganzen Tag erfordernde Auflösung nicht abwartete. Die Lösungen des Pelosins färben geröthetes Lackmuspapier ernergisch blau. Die Lösung in der 4fachen Gewichtsmenge von Aceton rotirt in einer 25 Millimeter langen Säule des Wild'schen Polaristrobometer um 1°,5 nach rechts. Das Pelosin ist nicht sublimirbar, verlor über Schwefelsäure in einigen Tagen 4,19, eine andere Portion dagegen bei +100° sogar 8,28 Procent Wasser, und in höherer Temperatur verliert es dann bis zur Zersetzung nichts mehr im Gewicht. Der Wassergehalt scheint also lose gebunden zu seyn und daher zu variiren. Bödecker (Jahresb. für 1848 S. 42) fand ihn =8,21 und Carius (Jahresb. für 1864 S. 83) =8,42 Procent. Bei +120° färbt es sich gelblich; es sintert dann bei +145—148° zu einer rothbraunen Masse zusammen, verflüssigt sich in noch höherer Temperatur und verkohlt.

Eine völlig neutrale Lösung des Pelosins in Essigsäure zeigt folgende, wenig characterisirende Reactionen: *Brechweinstein* trübt die Lösung nicht, aber reichliche weisse Niederschläge bringen darin *phosphorsaures Natron*, *salpetersaures Kali*, *Salpetersäure*, *Jodkalium*, *Kaliumquecksilberjodid*, *Quecksilberchlorid* und *Kaliumplatincyanür* hervor, und gelbliche Niederschläge erzeugen *Kaliumeisencyanür* und *Kaliumeisencyanid*, wovon sich der erstere im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auflöst; *Schwefelcyankalium* erzeugt einen etwas röthlichen, *neutrales chromsaures Kali* einen schön hellgelben und *Platinchlorid* einen etwas dunkler gelben und völlig amorphen Niederschlag.

Von allen diesen Fällungen verwandelt sich nur die mit Kaliumplatincyanür bald in mikroscopische Krystalle. Jodsäure verändert die Lösung nicht, aber nach einiger Zeit tritt dadurch eine bräunliche Färbung ein; ist aber das Pelosin nicht völlig rein er-

zielt worden, so färbt Jodsäure die Lösung desselben sofort gelblich bis dunkelbraun und dann folgt ein reichlicher Niederschlag. Ebenso ist auch der Niederschlag mit Jodkalium völlig weiss, wenn das Pelosin rein ist. Im Uebrigen erscheinen nur die Fällungen mit Salpeter und Salpetersäure eigenthümlich.

Von concentrirter Schwefelsäure wird reines Pelosin ohne Färbung aufgelöst, aber bei einem Gehalt an Deyamittin mit blauer oder, wenn noch andere fremde Körper zugegen sind, mit grüner oder rother und, wenn nur gewisse andere Stoffe (Pellutein) vorhanden, mit blauer Farbe.

An der Luft zeigt sich das Pelosin unveränderlich, und wenn ich früher bemerkt zu haben angab, dass es sich in einen gelben Körper verwandele, welchen auch Bödecker (Jahresb. für 1848 S. 43) erhielt und bei der weiteren Untersuchung unter dem Namen *Pellutein* als eine neue und nach der Formel $C^{42}H^{62}NO^{7}$ zusammengesetzte Base aufstellte, so rührt das ganze Phänomen von einem von Vorn herein dem Pelosin noch beigemengt gebliebenen fremden Körper her, der auch die braunen Färbungen bedingt, mit welchen sich das Pelosin nach Winckler in Schwefelsäure und Jodsäure auflösen sollte. Flückiger konnte das vermeintliche Pellutein auch nicht durch Kochen mit Kalilauge aus dem Pelosin hervorbringen.

Flückiger hat ferner das reine Pelosin in seinem Laboratorium von Kraushaar einer Elementar-Analyse unterwerfen lassen, und sind von demselben Resultate erhalten worden, welche bis zu dem Grade mit der von Bödecker aufgestellten Formel $C^{36}H^{42}NO^{6}$ übereinstimmen, dass dieselbe bis auf Weiteres, d. h. bis zu einer möglich gewordenen Controlirung mit geeigneten Verwandlungsproducten, welche Flückiger aus dem Pelosin noch nicht zu erzielen vermochte, angenommen werden kann. Inzwischen erscheint sie doch schon sehr gut unterstützt durch den Platingehalt, welchen Bödecker, Carius und Kraushaar in dem Pelosinplatinchlorid fanden, und durch die Oxydation des Pelosins mit Chromsäure zu Chinolin, Carbolsäure und Wasser von Bödecker (Jahresb. für 1848 S. 43). Das lufttrockne hydratische Pelosin entspricht dann der Formel $C^{36}H^{42}NO^{6}+3\dot{H}$, welche 8,27 Procent Wasser voraussetzt. — Wie schon aus den Versuchen von mir und Bödecker bekannt, haben die einfachen Salze des Pelosins kein besonderes Interesse, sie sind unkrystallisirbar und meistens leicht löslich. Winckler (Jahresb. für 1864 S. 83) gibt zwar an, dass er das schwefelsaure Pelosin leicht und gut krystallisirt erhalten habe, aber Flückiger konnte mit dem von Winckler selbst erhaltenen Pelosin in keiner Weise ein krystallisirtes Salz mit Schwefelsäure erzielen, und glaubt daher, dass bei Winckler's Versuchen vielleicht Gyps im Spiele gewesen sey.

Die dem Pelosin beigelegte Zusammensetzungsformel gehört auch dem *Codein* an, aber davon ist es so wesentlich verschieden, dass es in Rücksicht auf Eigenschaften und Wirkungen nur als eine interessante isomerische oder metamerische Modification des-

selben angesehen werden kann. — Dagegen zeigt das in der Rinde des *Bibirubaums* (vrgl. S. 43) von Rodie (Jahresb. für 1843 S. 103) entdeckte und dann von Maclagan & Tilley, Bödecker und Planta genauer untersuchte

Bibirin in seinen Eigenschaften eine solche Uebereinstimmung mit dem Pelosin, dass man bei einer Vergleichung derselben im Wesentlichen nur die dafür aufgestellten Formeln (Jahresb. für 1851 S. 124) abweichend findet, nämlich nach

Maclagan $= C^{35}H^{40}NO^{6}$
Bödecker $= C^{35}H^{36}NO^{6}$
Planta $= C^{38}H^{42}NO^{6}$.

Da nun aber auch diese Formeln nicht unter sich übereinstimmen und die beiden ersteren eine ungerade Anzahl von Kohlenstoff einschliessen, so hat es Flückiger einer gründlichen vergleichenden Prüfung unterzogen und dabei mit dem Pelosin physikalisch und chemisch als völlig identisch befunden, wie schon Bödecker vermuthete, dem aber Planta widersprach. Da Flückiger keine hinreichende Menge von der Bibirurinde besass, um das vermeintliche Bibirin selbst daraus darzustellen, so unterwarf er eine von Merck bezogene Portion Bibirin einem Reinigungsprocess, und das daraus erhaltene reine Bibirin zeigte sich dann in allen Eigenschaften und in der damit von Kraushaar ermittelten Zusammensetzung so völlig gleich, dass über die Identität desselben mit dem Pelosin kein Zweifel mehr vorliegt, und dass sich die von seinen Vorgängern gefundenen Differenzen aus einer ungleichen und niemals völligen Reinheit erklären, angeblich auch durch einen Rückhalt an Sipirin, welche Base jedoch nach Tilley (Jahresb. für 1845 S. 31) nur unreines Bibirin seyn soll. — Die von Maclagan & Tilley (Jahresb. für 1845 S. 156) aufgestellte Isomerie des Bibirins mit dem Morphin war bekanntlich schon von Bödecker und Planta beseitigt, und kommt natürlich nunmehro gar nicht mehr in Frage.

Ist nun aber das Bibirin mit dem Pelosin völlig identisch, so ist dieses offenbar auch mit dem

Buxin aus Buxus sempervirens der Fall, indem schon Walz (Jahresb. für 1860 S. 75) die Identität desselben mit dem Bibirin erkannte und nachzuweisen suchte, und Flückiger, der zwar nicht Gelegenheit hatte, die Frage experimentell zu prüfen, aber in Folge der Resultate, zu welchen er bei einer Vergleichung der Angaben darüber von Walz mit dem von ihm beim Pelosin gemachten Erfahrungen gelangte, die Identität nicht mehr bezweifelt, zumal er das Buxin von Walz als noch nicht völlig frei von *Buxoflavin,* welches dabei ungefähr dieselbe Rolle spielt, wie das vermeintliche Pellutein bei dem Pelosin, ansehen zu können glaubt.

Die Identität des Pelosins scheint sich aber auch noch auf mehrere andere Basen zu erstrecken, und führt Flückiger als damit wahrscheinlich identisch noch auf:

1. Das *Paricin* von Winckler (Jahresb. für 1865 S. 47), welcher dasselbe selbst schon für Bibirin (jetzt also für Pelosin) hal-

ten zu sollen erklärt und, wie er, glaubt auch Flückiger, dass eine gründliche Prüfung die völlige Identität ergeben werde. Und

2. Die *Chinabase*, welcher De Vry (Jahresb. für 1866 S. 90 und 281) auf die Spur gekommen zu seyn angibt, aber noch nicht benannt hat, und frägt Flückiger, ob es voreilig sey, in derselben ebenfalls nur das Pelosin zu vermuthen?

Zum Schluss stellt Flückiger die Frage, welcher Name dieser, nun also in den Euphorbiaceen, Laurineen, Menispermeen und Rubiaceen nachgewiesenen, vielleicht auch noch in anderen heterogenen Pflanzenfamilien vorkommenden, und so viele Namen führenden Base von nun an beigelegt werden solle? Das Anciennitätsrecht fordert die Bezeichnung

Buxin, weil dasselbe als Base mit diesem Namen schon 1830 aufgestellt wurde, während 1834 Bibirin, 1838 Pelosin und 1845 Paricin als Namen für vermeintlich neue Basen gewählt wurden, und diesem Anciennitätsrecht muss selbstverständlich die gebührende Folge gewährt werden.

Magnoliaceae. Magnoliaceen.

Drimys Winteri. Die sogenannte *Cupidorinde* des Handels ist von Mauch (Wittstein's Vierteljahresschrift XVIII, 174) pharmacognostisch beschrieben und chemisch untersucht worden. Nach den von Chile aus auf die letzte Weltausstellung in Paris eingesandten und von da in die pharmacognostische Sammlung in Tübingen gekommenen Rindenproben unterliegt es nach Mauch keinem Zweifel mehr, dass sie, wie auch schon Vogl (Jahresb. für 1869 S. 90) nachgewiesen hatte, die Rinde von *Drimys chilensis* betrifft. Nun aber sind, wie ich im vorigen Jahresberichte S. 89 angab, Drimys chilensis, Dr. granatensis und Dr. mexicana nach Hooker nur Spielarten von Drimys Winteri, dessen Naturform nur an der sogenannten Magellansstrasse vorkommt, und es mag immerhin möglich seyn, dass die Rinden von den 3 Spielarten sowohl unter sich als auch in Bezug auf die Rinde von der Naturform gewisse Differenzen in ihrer Organisation etc. darbieten, aber darum würden sie alle 4 doch demselben Baum ihren Ursprung verdanken, und auffallend bleibt dabei, dass die Cupidorinde von Droguisten angeblich aus Venezuela bezogen worden ist, in Folge dessen sie vielmehr die Rinde von Drimys Winteri var. granatensis seyn müsste. Wenn ferner Mauch der pharmacognostischen Beschreibung der Cupidorinde am Schluss hinzufügt „von Cortex Melambo und Cortex Winteranus, welche auch von Drimys-Arten abstammen, unterscheidet sie sich wesentlich", so ist die Verschiedenheit derselben wohl eben so richtig, als die Ableitung unrichtig ausgesprochen, da die Cortex Melambo von Croton Melambo (Jahresb. für 1868 S. 133) und die Cortex Winteranus venalis von Cinnamodendron corticosum (Jahresb. für 1868 S. 125) abstammt. Unter solchen Verhältnissen glaube ich, ungeachtet die Cupidorinde am angef. O. von Vogl sehr genau characterisirt worden ist, die

Beschreibung derselben von Mauch doch hier noch vorführen zu müssen:

„Die Rinde stellt meist rinnen- oder röhrenförmige Stücke von verschiedener Grösse dar. Die Aussenseite ist hell braunroth, uneben grubig, hie und da mit braunen Querrunzeln und reichlicheren Längenrissen versehen, der Kork ist deutlich hervortretend von schmutzig oder gelbweisser Farbe. Die Innenseite ist nelkenbraun, durch dichtstehende, längslaufende, grobe Leisten eigenthümlich zerklüftet. Der Bruch ist grobkörnig. Der Querschnitt zeigt ein sehr eigenthümliches Aussehen: er ist hellroth, in der äusseren Hälfte durch tangential angeordnete, in der inneren Hälfte durch radical gestellte, ungleich grosse, glänzende gelbe Stellen punktirt. Der Geschmack ist sehr anhaltend, scharf pfefferartig und der Geruch schwach aromatisch, beim Reiben oder Stossen widerlich terpentinölartig. Die *Korkschicht* besteht aus mehreren Reihen gewöhnlicher Korkzellen mit einem dunkelbraunen Inhalt. An den Kork schliesst sich eine schmale *Mittelrinde* an, welche durch am Querschnitt tangential gestreckte Parenchymzellen gebildet wird. Die Zellen enthalten eine rothbraune Masse mit kaum zu erkennenden kleinen Stärkekörnern. Oelzellen sind nur einzeln zu erkennen. An der Grenze der Innenrinde treten zerstreute Gruppen von Steinzellen auf. Diese Gruppen sind sehr ungleich gross und zum grössten Theil schon dem unbewaffneten Auge als die früher angeführten gelben Stellen erkennbar. Die Steinzellen haben eine enge Höhlung, und Porencanäle durchbrechen die geschichteten Wände von der Höhlung aus. Sie führen Luft und die weniger vollständig verdickten Reste eines rothbraunen, in Kalilauge löslichen Inhalts. Zwischen den Steinzellen finden sich einzelne Bündel von Bastzellen, welche sich jedoch nur auf dem Längsschnitt deutlich herausfinden lassen. Der innerste Theil der Rinde besteht aus einem kleinmaschigen Parenchym, welches von dunklen amylumhaltigen Markstrahlen radial durchschnitten wird. Bastzellen konnten im innern Theil der Rinde nicht erkannt werden“.

Hierdurch, namentlich durch das regelmässige Vorkommen der ausgedehnten isolirten Steinzellen, ist die Rinde so eigenthümlich, dass sie nicht leicht mit einer anderen Rinde verwechselt werden kann.

Bei der chemischen Untersuchung hat Mauch die folgenden Bestandtheile nach Procenten darin gefunden:

Scharfes Weichharz	5,30
Aetherisches Oel	0,42
Eisengrünende Gerbsäure	0,61
Phlobaphen	4,32
Proteinsubstanz	6,20

und ausserdem *Citronensäure*, *Oxalsäure* und *Stärke* ohne deren Quantität zu bestimmen. Das

Scharfe Weichharz war von terpenthinartiger Consistenz, schmeckte eigenthümlich und im hohen Grade, wie die Rinde

selbst, pfefferartig scharf. Es röthete die Haut stark und mit schmerzhaften Empfindungen, löste sich in Ammoniakliquor gar nicht und in Kalilauge nur spurweise auf, und verbrannte auf Platinblech vollständig. Beim Schmelzen mit Kalihydrat erzeugte sich daraus Phloroglucin aber keine Protocatechusäure. — Das

Aetherische Oel war hellgelb, roch stark nach Terpenthinöl, hatte 0,914 spec. Gewicht, und wurde von Natrium kaum angegriffen. Es fing bei +108° an zu sieden, der Siedepunkt stieg dann rasch auf +158° und von da bis +162° gingen 3/4 von dem Oel über, worauf sich der Siedepunkt wiederum rasch auf +195° erhöhte und das restirende Oel bis zu +200° fast völlig und schwach gelblich überdestillirte.

Das zwischen +158 bis 162° abdestillirte Oel war wasserhell, wirkte fast gar nicht auf Natrium und zeigte sich nach der Formel $C^{20}H^{32}$, also wie Terpenthinöl zusammengesetzt. — Die

Eisengrünende Gerbsäure war eine bräunliche firnissartige Masse, nach der Formel $C^{56}H^{64}O^{36}$ zusammengesetzt. — Das

Phlobaphen hatte im Ansehen und in seinem sonstigen Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit dem ebenso genannten Körper, welchen Stähelin & Hofstetter (Jahresb. für 1844 S. 41) in mehren Rinden entdeckten und nach der Formel $C^{20}H^{16}O^{8}$ zusammengesetzt fanden.

Vergleichen wir dieses Resultat mit dem, welches Henry vor Jahren bei der Untersuchung der angeblichen Wintersrinde erhalten zu haben angibt, so stossen wir in Rücksicht auf die Benennung der gefundenen Bestandtheile kaum, aber in Betreff der Procente derselben auf solche Differenzen, dass Henry wohl nur die Rinde von Cinnamodendron corticosum in Händen gehabt haben dürfte, es sey denn, dass es die Rinde von Drimys Winteri in der Naturform war und diese, was kaum zu glauben steht, in ihren Bestandtheilen so auffallend verschieden wäre.

Ranunculaceae. Ranunculaceen.

Clematis Vitalba. In dieser Ranunculacee will Gaube (Journ. de Pharmac. d'Anvers XXV, 280) eine organische Base gefunden haben, die er

Clematin nennt, und welche mit Schwefelsäure ein in sechsseitigen Nadeln krystallisirendes Salz geben soll. Weiter ist noch nichts darüber angeführt worden. — Ausserdem hat er darin gefunden 1) ein *flüchtiges Oel,* welches ähnlich wie Seidelbast wirkt; 2) *Gerbsäure;* 3) *Schleim* und 4) eine kleine Menge von *erdigen Salzen.*

Krameriaceae. Krameriaceen.

Krameria triandra. Im vorigen Jahresberichte S. 96 habe ich mitgetheilt, wie Cotton die von Hanbury (Jahresb. für 1865 S. 58) mit der Granadaer oder Savanilla-Ratanhia als identisch nach-

gewiesene *Antillische Ratanhiawurzel* wieder als eine eigenthümliche Sorte rehabilitirt und davon zwei Varietäten, eine *schwarze* und eine *braune* unterscheidet. Flückiger (Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1869 S. 227) hat nun diese beiden Varietäten in authentischen Proben von Planchon in Paris bekommen und dadurch Veranlassung genommen, sowohl die Bedeutung derselben zu demonstriren als auch über die sonst noch bekannten Ratanhiawurzeln einige Bemerkungen voranzuschicken.

Zunächst hält er es für correcter, nicht mehr *Ratanha*, sondern *Ratanhia* zu schreiben, weil das Wort keinen spanischen Ursprung habe und die Eingebornen in der Heimath der Krameria triandra das Wort *rattani* für packen, befestigen etc. gebrauchten, so dass davon wohl der Name für die Wurzel der genannten Pflanze herstammen dürfte und die spanische Pharmacopoe daher *Ratania* schreibe. Die bei uns allein nur officinelle

1. *Radix Ratanhiae peruvianae* stammt unzweifelhaft von der „Krameria triandra" und Flückiger nennt sie im Deutschen, gleichwie Schuchardt zuerst (Jahresb. für 1855 S. 47) nach dem Ausfuhrshafen, *Payta-Ratanhia* und er bemerkt darüber, dass sie, wiewohl sie vor einigen Jahren entweder ganz ausgerottet oder nur durch die sogenannte Knollenwaare, durch die granadaer und andere Ratanhiawurzeln im Handel (Jahresb. für 1855 S. 47 und für 1865 S. 59) ganz verdrängt worden zu seyn geschienen habe, doch gegenwärtig (insbesondere wohl durch die rühmlichen Bestrebungen von Gehe et C. in Dresden, Ref.) wieder eben so reichlich als schön zu Gebote stehe. — Der

2. *Radix Ratanhiae granatensis* vindicirt Flückiger den ihr im Deutschen von Schuchardt nach dem Ausführshafen gegebenen Namen *Savanilla-Ratanhia* und erkennt die Nachweisungen darüber von Hanbury (Jahresb. für 1865 S. 58) als richtig an, zufolge welcher dieselbe von der Krameria Ixina gewonnen wird und die bis dahin zweifelhaft gebliebene *antillische Ratanhia* denselben Ursprung hat, also insoweit damit identisch ist, dass unwesentliche Differenzen nur durch den verschiedenen Standort (auf den Antillen, in Neugranada und in Brasilien) bedingt werden.

Dann zeigt Flückiger durch eine genaue Vergleichung der von Cotton rehabilitirten schwarzen und braunen

Radix Ratanhiae antillicae mit der von Berg (Jahresb. für 1865 S. 59) neu aufgestellten und beschriebenen

3. *Radix Ratanhiae brasiliensis* ganz entscheidend, dass jene mit dieser völlig identisch ist, dass die Unterscheidung einer schwarzen und braunen Varietät nur ausschliesslich nach der äusseren Farbe aufgefasst worden seyn könne, dass diese aber an sehr zahlreichen Stücken einen solchen Uebergang von Dunkelgrau bis Braun darbiete, um keinen haltbaren Grund für die Unterscheidung von 2 Varietäten zu gewähren. Cotton hat also seine „antillische" ganz einfach mit dieser *brasilianischen* Ratanhia verwechselt, statt dessen er sie mit der granadaer Ratanhia hätte zusammenstellen müssen.

Diese brasilianische Ratanhia hatte Flückiger schon früher von der Firma Et. Roques et C. in Paris erhalten und war sie von derselben aus Para bezogen worden, in Folge dessen er ihr den Namen

Para-Ratanhia als geeigneter beilegt, da der Name „brasilianische" zu weit gefasst erscheine. Nachher bekam er dieselbe Wurzel von Gehe et C. in Dresden, so dass er eine Quantität von 12 Pfunden zu ihrer Beurtheilung vor sich hatte. Ueber den Ursprung hat auch Flückiger noch nichts Bestimmtes erfahren, und die von Berg dafür gegebene Beschreibung findet er auch ganz zutreffend. Alle Stücke zeigen eine matte, gleichmässige, dunkel bräunlichgraue oder schwärzlichgraue Farbe, welche an sich zwar nicht gerade auffallend ist, wohl aber, wenn man von allen 3 Sorten Ratanhiawurzeln grössere Mengen vor sich neben einander hat, unverkennbare Differenzen für sie darbietet, indem dann die peruvianische *roth*, die granadaer *violett* und die brasilianische *graubraun* erscheint. Wenn aber Berg die Structur der brasilianischen Ratanhia von der der granadaer Ratanhia als sehr verschieden bezeichnet, so glaubt Flückiger bemerken zu müssen, dass die Mittelrinde in der brasilianischen Wurzel allerdings durchgängig aus 8 bis 10 und die in der granadaer Wurzel nur aus halb so vielen Zellenreihen gebildet sey, dass sich aber die übrigen Unterschiede, wenn man eine grössere Anzahl von Schnitten ungleich dicker Wurzeln vergleichend prüfe, nicht unbedingt als durchgreifend herausstellten. So fand er bei dünnen Stücken der brasilianischen Wurzel nur wenige Zellen des Bastparenchyms mit oxalsaurem Kalk gefüllt, dagegen bei dickeren Stücken die damit gefüllten Zellen oben zahlreich, wie bei der granadaer Ratanhia. Selbst was die Stärke der Mittelrinde anbetrifft, so handelt es sich häufig nur um das Mehr oder Weniger, und da in der brasilianischen Ratanhia die Baströhren nach aussen im Querschnitt sehr zerstreut auftreten, so lässt sich keine scharfe Grenze zwischen Mittel- und Innenrinde ziehen. Flückiger gibt ferner von der brasilianischen Ratanhia an, dass die Querrisse auf ihrer Oberfläche häufig einen zackigen Verlauf zeigten, mitunter auch ringsum gingen und, wiewohl im Allgemeinen ganz regelmässig vertheilt, doch stellenweise auch beinahe ganz fehlen könnten, an welchen Stellen man jedoch beim Biegen oft feine Querrisse entstehen sähe. Bei diesem Biegen zeigt die brasilianische Ratanhia selbst in 1 Centimeter dicken Stücken eine, gegenüber der peruvianischen und granadaer Ratanhia, sehr auffallende Elasticität. Ein eigenthümliches Aussehen wird manchen Stücken der brasilianischen Ratanhia auch noch durch oft zahlreiche, kugelrunde und 2 bis 3 Millimeter erreichende Korkwarzen ertheilt. Dünne Schnitte von der brasilianischen Ratanhia werden endlich, gleichwie die von der granadaer Ratanhia, durch Eisenvitriol blauschwarz, aber nicht grau gefärbt. — Die von Berg (Jahresb. für 1856 S. 51) aufgestellte und characterisirte

Radix Ratanhiae texensis glaubt Flückiger ganz unberücksichtigt lassen zu können, da sie im Handel durchaus nicht aufzutreiben sey und darin niemals eine besondere Stelle eingenommen habe. Dieselbe Bedeutung hat nach Flückiger auch die

Radix Ratanhiae chilensis, welche nach Schroff (Ueber die chilenischen Droguen der Pariser Ausstellung im Jahr 1867 S. 13) von der *Krameria cistoidea* Hook. abstammt, und welche derselbe folgendermaassen beschreibt:

Die Wurzelstücke zeigen die grösste Aehnlichkeit mit der peruvianischen Ratanhia, sind bis zu 32 Centimeter lang und 2½ bis 3 Centimeter im Durchmesser dick. Die äussere Fläche ist schmutzig grau, braunroth; Rindensubstanz relativ dünn, 2 Millimeter im Durchmesser; der Holzkörper zerfällt in einen äusseren hell weissröthlichen, 5 bis 6 Millimeter messenden und einen inneren dunkel braunrothen Theil mit undeutlichen concentrischen Ringen. Das Holz ist sehr compact. Die dünneren Exemplare, deren Rinde zum Abspringen geneigt ist, besitzen durchgehends eine hellere Farbe im Holzkern. Alle Exemplare zeigen eine bedeutende Schwere.

Nach einem vollständigeren Referat von Planchon (Journ. de Pharm. et de Ch. 4. Ser. VIII, 433) über Cotton's Thése führe ich hier nachträglich an, dass Cotton die

Texas-Ratanhia von der *Krameria lanceolata* Berg ableitet, dagegen seine *schwarze* antillische Ratanhia der *Krameria Ixina* und *braune* antillische Ratanhia der *Krameria spartioides* Kl. zuschreibt, während Berg bekanntlich die Texas-Ratanhia für das Product von der Krameria secundiflora De C. erklärt und für die von ihm beschriebene brasilianische Ratanhia noch keinen Ursprung nachzuweisen vermochte, mit welcher letzteren Flückiger im Vorhergehenden die schwarze und braune antillische Ratanhia von Cotton identificirt.

Veranlasst offenbar durch das Resultat, zu welchem Gintl bei der genaueren Untersuchung des *Angelin's* (vrgl. weiter unten den Artikel „Ferreira spectabilis") gekommen ist, glaubt Wittstein (dessen Vierteljahresschrift XVIII, 444) annehmen zu dürfen, dass das Angelin nur *Tyrosin* sey, und dass darin der Schlüssel zur Beantwortung der Frage liege, warum er das Tyrosin in dem amerikanischen Ratanhiaextract, aber nicht in der officinellen Ratanhiawurzel gefunden habe (Jahresb. für 1854 S. 52), weil man sich dort zur Bereitung des Extracts wohl nicht allein mit der Ratanhiawurzel begnügen, sondern auch noch andere adstringirende Vegetabilien, wie z. B. die Rinde der Ferreira spectabilis, zu Hülfe ziehen und dadurch das Tyrosin hineinbringen werde.

Eine solche Zuhülfenahme fremder Vegetabilien bei der Bereitung des Ratanhiaextracts in Südamerika dürfte allerdings wohl keinem Zweifel unterworfen seyn, aber damit kann man doch wohl noch nicht weder das Angelin noch das Ratanhin für Tyrosin erklären, indem die beiden ersteren nunmehro identische Körper nach der Formel $C^{20}H^{26}NO^{6}$, das Tyrosin dagegen nach der For-

mel $C^{18}H^{22}NO^{6}$ zusammengesetzt sind, das letztere mithin um minus $C^{2}H^{4}$ davon abweicht, und Wittstein's Beharren bei seinem früheren Resultat würde daher nur mit der Annahme erklärlich erscheinen, dass die Amerikaner bei der Bereitung des Extracts verschiedene Vegetabilien wechselnd zu Hülfe nehmen, welche theils Tyrosin und theils Ratanhin enthalten, und welche folglich das eine Mal Tyrosin und ein ander Mal Ratanhin in das Extract bringen. Uebrigens sollte man dieses Ratanhin nicht mehr so, sondern

Ferreirin nennen, da es ja gar kein natürlicher Bestandtheil der Ratanhia, wohl aber in der Ferreira spectabilis zu allererst factisch nachgewiesen worden ist, und da auch der bei dieser Dalbergiee gegebene Name *Angelin* wenigstens uns den Ursprung nicht andeutet.

Sarraciniaceae. Sarraciniaceen.

Sarracinia purpurea. Im Jahresberichte für 1865 S. 61 habe ich mitgetheilt, dass Martin in dieser neuen Arzneipflanze eine neue organische Base, ein

Sarracinin entdeckt habe. Diese Entdeckung scheint jedoch auf einem Irrthume zu beruhen, indem Günther (Pharmac. Zeitschrift für Russland VIII, 87) angibt, dass er dieses Sarracinin aus der Wurzel und den Blättern der Sarracinia purpurea ganz sorgfältig nach der Vorschrift von Martin darzustellen gesucht aber, anstatt einer farblosen, krystallisirten und in Säuren löslichen Base, einen amorphen rothbraunen, kaum 0,16 Procent betragenden Körper erhalten habe, der sich wohl in Alkohol und Aether, aber weder in Wasser noch verdünnter Schwefelsäure auflöse, und der überhaupt auch keine Reactionen organischer Basen zeige.

Ueber die Bestandtheile dieser neuen Arzneipflanze behalten also die von Dragendorff erzielten Resultate (Jahresb. für 1864 S. 89) noch immer ihre Gültigkeit.

Papaveraceae. Papaveraceen.

Sanguinaria canadensis. Das schon 1819 von Dana in der Wurzel dieser Papaveracee entdeckte

Sanguinarin ist von Naschold (Journ. für pract. Chemie CVI, 385—414) einer ausführlichen chemischen Untersuchung unterworfen worden. Wie diese Base auch *Chelerythrin* und *Pyrrhopin* genannt worden ist, und was wir bisher darüber aus den neueren Untersuchungen von Probst, Polex, Schiel und Wayne wussten, kann in den Jahresberichten für 1843 S. 468 und für 1855 S. 51 nachgelesen werden, aber die Base, welcher Wayne (Jahresb. für 1857 S. 60) neben dem damals Chelerythrin genannten Sanguinarin auf die Spur gekommen zu seyn glaubte und welche ich daher Sanguinarin zu nennen vorschlug, wenn sie sich bestätigen sollte, betrifft nicht die von Naschold jetzt wieder Sanguinarin genannte Base, und erscheint es durch dessen Untersuchung

überhaupt auch ganz fraglich geworden, ob dieses Sanguinarin aus der Sanguinaria canadensis mit dem Chelerythrin in Chelidonium majus und Glaucium luteum wirklich identisch ist, indem schon die von Schiel für das Chelerythrin berechnete Formel, welche nach demselben auch für das Sanguinarin gelten sollte $=C^{38}H^{32}NO^{8}$, und welche Limpricht, v. Gorup Besanez, Gerhardt, Weltzien und Hesse in ihren Werken und Abhandlungen verschieden zu etwas anderen Formeln berechnen zu müssen glaubten, von der sehr abweicht, welche Naschold für das aus der Sanguinaria canadensis selbst bereitete Sanguinarin berechnet und wohl ganz sicher gestellt hat, nämlich $=C^{34}H^{30}NO^{8}$, sowie sich auch gewisse Verschiedenheiten in den übrigen Eigenschaften herausgestellt haben, und dürfte diese Zeitfrage wohl bei einer Untersuchung des Chelerythrins in Chelidonium majus zur Entscheidung kommen, welche Naschold damit vorzunehmen beabsichtigt. Naschold erhielt das im Nachfolgenden abgehandelte Sanguinarin aus der Wurzel der Sanguinaria canadensis auf folgende Weise:

Die zerstossene Wurzel wurde 8 bis 10 Mal nach einander, jedesmal 2 Stunden lang mit Alkohol von 98 bis 99° Tr. digerirend ausgezogen, die tief blutrothen Auszüge vermischt, filtrirt, mit der halben Volummenge Wasser verdünnt, der Alkohol möglichst vollständig davon abdestillirt und das rückständige Liquidum einige Tage kalt und ruhig gestellt. Dann wurde die Flüssigkeit von der darin ausgeschiedenen, von der Wurzel 3,6 Procent betragenden, dunkelbraunrothen und schmierigen Harzmasse abfiltrirt und daraus in der Wärme das Sanguinarin durch im Ueberschuss zugesetztes Ammoniak ausgefällt, wobei es schmutzig violett bis fleischfarbig auftrat. Nach völligem Auswaschen mit Ammoniakhaltigem Wasser und Trocknen bei +100° betrug es 2 bis 2,46 Procent von der lufttrocknen Wurzel. Zur weiteren Reinigung wurde es wiederholt mit Aether behandelt, bis dabei nur noch fremde Körper ungelöst waren, die abfiltrirten und vermischten Auszüge durch reine Thierkohle möglichst entfärbt und dann trocknes Salzsäuregas eingeleitet, wobei sich noch zinnoberrothes salzsaures Sanguinarin abschied. Dasselbe wurde abfiltrirt, mit Aether gewaschen, in Wasser aufgelöst und diese Lösung mit Ammoniak versetzt, wodurch nun schon reineres Sanguinarin niederfiel, aber ganz rein erschien es erst, nachdem es noch 2 Mal nach einander in Aether aufgelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt, durch Salzsäuregas als salzsaures Salz abgeschieden, in Wasser gelöst und durch Ammoniak wieder ausgefällt worden war.

Bei der Ausfällung mit Ammoniak erscheint es rein weiss, flockig bis käsig, nach dem Trochnen in Vacuo oder bei +100° dagegen erdig und schwach graulich weiss. Es ist in Wasser nicht merklich löslich, bedarf 390 Gewichtstheile absoluten Alkohol bei +17° zur Lösung, löst sich aber beim Erhitzen reichlicher darin auf und scheidet sich dann beim Erkalten in weissen warzenförmigen Krystallaggregaten oder auch in durchsichtigen Nadeln wieder ab. Das so krystallisirte Sanguinarin ist gleichwie das ge-

fällte amorphe nach dem Trocknen völlig wasserfrei. Von Aether wird es ziemlich leicht aufgelöst und die Lösung darin scheint lange übersättigt bleiben zu können, denn wenn man sie verschlossen stehen lässt, so können darin erst nach wochenlangem Stehen dieselben Krystalle, wie aus Alkohol, auftreten. Wird dagegen die Lösung in Aether rasch verdunsten gelassen, so bleibt es in Gestalt einer klebrigen terpenthinartigen Masse zurück, die durch absoluten Alkohol opalartig wird, und welche daher ein Hydrat zu sein scheint, aus dem der Alkohol das Wasser wegnimmt. Das Sanguinarin löst sich auch in Amyl-Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzin und Erdöläther auf und die Lösungen darin fluoresciren etwas gleichwie die Lösungen in Aether und in Alkohol. Beim Erhitzen schmilzt das Sanguinarin bei +160° und wird dann zerstört und verkohlt. Concentrirte Schwefelsäure färbt es gelbroth und beim Erwärmen mit völliger Zerstörung grünlich braun etc. Starke Salpetersäure zerstört es nur schwierig mit anfangs blutrother Färbung, die darauf in gelbroth übergeht. Chlorgas bewirkt in einer Lösung der Salze mit Schwefelsäure oder Salzsäure einen voluminösen orangegelben Niederschlag. Durch Kalibichromat, übermangansaures Kali und Bleisuperoxyd + Natronlauge wird das Sanguinarin rasch oxydirt und zerstört.

Durch wiederholte Analysen der reinen Base, des salzsauren Salzes, der Doppelsalze mit Platinchlorid, Platincyanür und Goldchlorid hat es Naschold wohl ausser allen Zweifel gesetzt, dass das Sanguinarin nach der Formel $C^{34}H^{30}NO^{8}$ zusammengesetzt ist.

Mit Säuren bildet das Sanguinarin meist in Aether unlösliche Salze, daher man sie einfach in der Lösung des Sanguinarins in Aether durch Säuren bilden und zugleich abscheiden kann, worin nur das essigsaure Salz eine Ausnahme macht. Die Lösungen der Salze werden durch *kaustische* Alkalien weiss, amorph und permanent gefällt und nur Ammoniak löst im Ueberschuss etwas wieder auf, durch *kohlensaure* Alkalien geben sie dagegen einen hellen schmutzig orangegelben Niederschlag. Schwefelammonium fällt weiss. Kohlensaure Magnesia scheidet kalt langsam, beim Erhitzen aber vollständig das Sanguinarin ab. Durch Bleiessig wird das Sanguinarin gefällt. Das Sanguinarin kann beim Erhitzen aus Salmiak das Ammoniak entwickeln. Aus der Lösung des salzsauren Sanguinarins in Alkohol scheiden ferner Quecksilberchlorid, Zinkchlorid, Zinnchlorid, Eisenchlorid, Antimonchlorid und Kaliumeisencyanid orangegelbe bis orangerothe und zum Theil krystallinische Doppelsalze ab. Das

Salzsaure Sanguinarin $= C^{34}H^{30}NO^{8} + HCl + 2HO$ wird erhalten, wenn man in die farblose und kalt gesättigte Lösung des Sanguinarins in Aether getrocknetes Salzsäuregas einleitet, bis keine Ausscheidung mehr erfolgt, diese dann abfiltrirt, mit Aether wäscht und im Vacuo über Schwefelsäure trocknet. Es bildet dann dichte, spröde und *zinnoberrothe* Massen, die sich in Wasser und in Alkohol lösen, und Ammoniak fällt daraus wieder rein weisses San-

guinarin. Aus einer verdünnten Lösung dieses Salzes in absolutem Alkohol fällen:

a) *Platinchlorid* das Platindoppelsalz $= C^{34}H^{30}NO^{8} + HCl + PtCl^{2} + HO$ in Gestalt von völlig amorphen und hell orangefarbigen Flocken, die sich in Wasser mit orangegelber Farbe merklich auflösen. Versetzt man eine heisse Lösung von essigsaurem Sanguinarin mit Platinchlorid, so scheidet sich das Doppelsalz erst beim Erkalten in amorphen körnigen Massen aus.

b) *Kaliumplatincyanür* das *Platincyanür-Doppelsalz* $= (C^{34}H^{30}NO^{8} + HCy + PtCy)^{4} + (C^{34}H^{30}NO^{8} + HCy)$ in Gestalt eines tief roth orangen, schleimigen, amorphen Niederschlags, der sich in Wasser, Alkohol und Aether nicht merklich löst.

c) *Goldchlorid* das *Goldchlorid-Doppelsalz* $= (C^{34}H^{30}NO^{8} + HCl + AuCl^{3})^{4} + (C^{34}H^{30}NO^{8} + HCl)$ in Gestalt eines braunrothen und schwerflockigen Niederschlags. Und

d) *Kalium - Quecksilberjodid* das *Quecksilberjodid - Doppelsalz* $= (C^{34}H^{30}NO^{8} + HJ + 2HgJ)^{4} + (C^{34}H^{30}NO^{8} + HJ)$ in Gestalt eines voluminösen lebhaft rothen Niederschlags.

Zur Ermittelung der Empfindlichkeit gewisser Reagentien bereitete Naschold 4 ungleich starke Lösungen des salzsauren Sanguinarins in Wasser, welche in 100 Cub. Centimeter enthielten (a) 50, (b) 12,5, (c) 2,5 und (d) 0,5 Milligrammen des Salzes, und versetzte sie mit folgenden Reagentien:

1. *Ammoniak* trübte (b) sofort, (c) erst nach 15 und (d) nach 30 Minuten durch weisse gelatinöse Flocken.
2. *Goldchlorid* fällte (a) sogleich, trübte (b) sogleich, aber (c) und (d) erst nach 30 Minuten in Flocken.
3. *Platinchlorid* erzeugte in (b) sofort, aber in (c) erst nach 5 Minuten spärliche orangegelbe Flocken.
4. *Kalium-Platincyanür* fällte (a) reichlich, (c) erst nach 15 Minuten in Flöckchen, aber (d) kaum merklich.
5. *Kalium - Quecksilberjodid* trübt (b) sofort in ziegelrothen Flocken und (c) sofort fein zertheilt und fleischroth.
6. *Kalium-Zinkjodid* fällt aus (a) sofort schmutzig orangegelbe Flocken, aus (b) erst nach 20 Minuten.
7. *Phosphormolybdänsäure* gibt mit (a) eine reichliche bräunlich rothe Fällung, mit (b) sofort eine orangefarbige und mit (c) eine schwache gelbliche Trübung.
8. *Kalibichromat* fällt aus (a) und (b) sofort, aber aus (c) erst nach 2 Minuten orangerothe Flocken.
9. *Neutrales chromsaures Kali* bildet in (b) sofort eine reine gelbe Trübung.
10. *Pikrinsalpetersäure* erzeugt in (b) sofort einen lichtgelben feinkörnigen Niederschlag, und in (c) nach 1 Minute eine schwache krystallinische Ausscheidung.
11. *Kaliumbijodid* gibt in (a) sofort einen braunrothen Niederschlag, in (b) nur eine starke und in (c) eine schwache Trübung.
12. *Gerbsäurelösung* fällt (a) nicht sofort, und nach einigen Minuten gibt sie auch nur eine Trübung.

Da die Salze des farblosen Sanguinarins orange bis roth gefärbt sind, so muss es sorgfältig gegen saure Dämpfe geschützt werden, wenn man es farblos erhalten will. Ein Weiteres über das Sanguinarin muss in der Abhandlung nachgelesen werden.

Papaver somniferum. Zunächst theile ich hier einige Nachrichten über wenig bekannte Arten von *Opium* mit.

Opium chinense. Nach einer aus der Times entlehnten Nachricht im „Pharmac. Journ. and Transact. 2. Ser. XI, 304" ist in China nicht allein die Consumption des Opiums, sondern auch die Production desselben im Lande selbst fortwährend im Wachsen begriffen. In der Güte soll das in China erzielte Opium dem von Malwa nicht sehr nachstehen, aber schwächer in Geruch und Wirkung seyn, so dass die Opiumraucher (Jahresb. für 1862 S. 71) das doppelt so hoch im Preise stehende indische Opium vorziehen und diesem höchstens $^{3}/_{10}$ davon zusetzen. Bis zu welchem Grade die alljährliche Production des Opiums in China bereits gestiegen, ist nicht angegeben worden.

Opium americanum. Ueber das im vorigen Jahresberichte S. 109 aufgeführte von Wilson erzielte *amerikanische Opium* theilt Procter (American Journ. of Pharmacy XLI, 23 und 217) weitere aber sehr ungünstige Nachrichten mit. Aus einer weiteren Nachforschung über dieses neue amerikanische Erzeugniss geht hervor, dass Wilson kein Land besitzt, um Mohn darauf zu bauen, dass er aber Farmer in seiner Nähe angeregt hat, den Mohn auf ihren Grundbesitz zu bauen, um davon gegen verabredete Entschädigung das Opium erzielen zu dürfen. Nun waren von diesem Opium 6 Pfund in Philadelphia angebracht und von der Firma Rosengarten & Sons zur Bereitung von Morphin angekauft worden, die sich aber durch eine auffallend geringe Menge von Morphin sehr getäuscht sah. Procter hat dann 2 Kuchen davon genau auf Morphin untersucht und darin nur 0,9 und 0,4 Proc. von dieser Base gefunden. Eine von Wilson selbst noch erhaltene Probe zeigte sogar *keinen* Gehalt an Morphin!

Bei seiner früheren Prüfung hatte er bekanntlich 6,25 Proc. Morphin gefunden, und aus diesen neuen Resultaten folgert Procter ganz richtig, dass entweder die zur Erzielung des Opiums von Wilson angewandte Methode sehr fehlerhaft und unzuverlässig sey, oder dass derselbe ihm im vorigen Jahre ein von ihm nicht bereitetes Opium gegeben habe.

Mit solchen Producten wird die Opiumproduction in Nordamerika wohl keinen Aufschwung nehmen.

Procter (am angef. O. S. 120) macht auch noch Mittheilungen von 2 an anderen Orten in Nordamerika gemachten Versuchen, welche theils fehlgeschlagen sind, weil die angewandten Samen schlecht waren und nicht aufgingen, theils noch zu kein Resultat geführt haben.

Opium germanicum. Die Gewinnung des *Opiums* in europäischen und namentlich deutschen Ländern scheint in Folge der

Aufforderungen von Karsten und Desaga (Jahresb. für 1868 S. 110—114) wirklich weiter in Fluss zu kommen, indem Jobst (N. Jahrbuch der Pharmac. XXXII, 87) nicht allein die Resultate eines selbst unternommenen nicht unbedeutenden Productionsversuchs mittheilt, sondern am Schluss der Mittheilung auch noch hinzufügt, dass ihm beim Abfassen derselben ein Angebot von im Inlande (wo?) erzeugten Opium gemacht worden sey.

Nach der Empfehlung von Desaga etc. baute Jobst den sogenannten Riesenmohn an, zur Vergleichung daneben aber auch den gewöhnlichen weissen Mohn und fand, dass beide sich zu diesem Endzweck als identisch erwiesen, indem er in Betreff der Ausbeute an Opium keinen Unterschied wahrzunehmen vermochte.

Das Anritzen der Kapseln geschah etwa 14 Tage nach dem Abfallen der Blumenblätter, anfangs mit dem von Desaga empfohlenen Scarificator, nachher mit einem Federmesser mit 2 Klingen, zwischen die ein Holzkeil so eingeschoben war, das die Spitzen derselben nicht zu tief in die Kapselwand eindringen konnten. Die damit gemachten Circular-Einschnitte wurden an jeder Kapsel 2 Mal wiederholt und ein drittes Einschneiden entsprach dann nicht nicht mehr den Kosten der Arbeit. Das Einschneiden geschah Morgens kurz nach Sonnenaufgang oder an Tagesstunden bei bedecktem Himmel und nicht zu grosser Hitze, weil dann der Milchsaft ungleich reichlicher hervorfloss wie an heissen Tagen. Man liess den Milchsaft an den Mohnkapseln zu einem Teig eintrocknen, sammelte diesen in einer Blechbüchse und liess ihn im Schatten trocknen. Das Product war ein völlig reines Opium, welches bei der Prüfung einen Gehalt von 13 Procent Morphin auswies, der somit grösser ist, wie gesetzlich verlangt wird, und den Jobst aus der Reinheit des Products erklärt.

Von 1 Württemberger Morgen Land bekam Jobst 10 Pfund eines solchen Opiums, deren Werth er zu 80 Gulden (etwa 45 Thlr. 17 Gr.) berechnet, das Pfund mithin zu 10 Gulden (etwa 5 Thlr. 21 Gr.), folglich viel niedriger als wofür man bekanntlich wenigstens gegenwärtig ein gutes türkisches Opium kaufen kann.

Die gesammten Kosten der Production berechnet Jobst zu höchstens 60 Gulden, indem er Kinder von 12 bis 14 Jahren mit der allerdings mühsamen aber leichten Arbeit beschäftigte. Der reine Ueberschuss oder Gewinn betrug also 20 Gulden (= 11 Thlr. 12 Gr.) von 1 Württ. Morgen. Diese Berechnung schliesst den Werth des nachher von den Pflanzen gewonnenen Mohnsamen nicht mit ein, fügt man ihn noch hinzu und berücksichtigt, dass gegenwärtig 1 Pfund zulässiges Opium im Handel meist mehr als doppelt so viel kostet, wie oben angenommen, so kann man mit Jobst wohl wünschen, aus dem Stadium der Versuche zur Selbsterzielung des Opiums in deutschen Ländern herauszutreten, denn wenn auch einmal die Witterung die Gewinnung des Opiums beeinträchtigen sollte, im schlimmsten Falle nur der Verlust einiger Tagelöhne zu beklagen seyn würde.

Im Uebrigen bemerkt Jobst noch, dass im Orient zur Erzielung von Opium im gegenwärtigen Jahre (1869) allerdings mehr Mohn, wie jemals, angebaut worden sey, die jungen Pflanzen daselbst aber durch Hitze so gelitten hätten, um nur eine gute Mittelerndte von Opium gewähren zu können, und dass also die Preise desselben für das nächste Jahr wenigstens eben so hoch, wenn nicht noch höher steigen würden, als auf welche sie bereits gekommen seyen. In der letzteren Zeit sind sie aber auch schon wieder hinunter gegangen.

Opium falsum. In einem verdächtig erschienenen Opium hat King (Americ. Journ. of Pharmac. XLI, 1) etwa 14 Procent von einer nicht gewöhnlichen Stärkeart gefunden. Wie viel Morphin dieses Opium daneben enthielt und bis zu welchem Grade dasselbe demnach als verfälscht angesehen werden muss, wurde nicht bestimmt.

Opium siccum pulveratum. In dem pulverisirten Opium des nordamerikanischen Handels hat Bedford (Americ. Journal of Pharmacy XLI, 159) 6,25 bis 9,4 Proc. Morphin gefunden. In 2 anderen Proben fand dagegen Mayer 9,04 und 13,6 Proc. Morphin.

Werthbestimmung des Opiums. Hierzu hat Saint-Plancat (Journ. de Pharm. et de Ch. 4. Ser. IX, 47) ein Verfahren angegeben, welches wie alle anderen die Ermittelung des Gehalts an Morphin zum Zweck hat und in Folgendem besteht:

Man extrahirt etwa 15 Grammen des zu prüfenden Opiums mit 110 Grammen eines 70procentigen Alkohols, wägt den filtrirten Auszug und lässt durch den Rückstand so viel von einem gleich starken Alkohol deplacirend nachgehen, dass er 125 Grammen beträgt, fügt nun Ammoniak in bestimmtem Ueberschuss hinzu, erhitzt zum Entfernen des überschüssigen Ammoniaks und lässt erkalten und absetzen. Von dem aus Morphin und Narkotin gemischten Niederschlage wird die geklärte Mutterlauge abgegossen, der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, getrocknet, durch wiederholtes Behandeln mit Aether vom Narkotin befreit, getrocknet, gewogen und auf das angewandte Opium zu Procenten berechnet. Das Verfahren enthält gerade nichts Neues, als dass man das überschüssige Ammoniak rasch durch Kochen entfernen soll, indem die Flüssigkeit dadurch, selbst wenn man dasselbe durch vieltägiges kaltes Stehen hat abdunsten lassen, doch immer noch etwas Morphin aufgelöst behalten soll. Das Ausziehen des Narkotins mit Aether erfolgt nach Saint-Plancat wohl nicht vollständig, aber was davon in dem Morphin zurückgeblieben seyn konnte, beträgt nach ihm so wenig, dass es für die Bestimmung des Werths von Opium vernachlässigt werden könne. — Man wird das erhaltene Morphin aber doch wohl nicht wegwerfen, sondern für eine medicinische Anwendung nach anderen bekannten Methoden völlig reinigen, sobald es sich von mehreren Prüfungen angesammelt hat, wenn dabei auch ein kleiner Verlust stattfindet, welcher vielmehr die Werthbestimmung des Opiums unrichtig machen würde.

Eine andere ganz *originelle*, sehr rasch ausführbare und nur 1 Decigramm Opiumpulver in Anspruch nehmende Bestimmungsart des Morphins im Opium ist von Stein (Polytechn. Centralblatt 1869 S. 1251) angegeben und die

Colorimetrische Morphinbestimmung genannt worden, weil sie auf der violettrothen Färbung des Chloroforms beruht, welche bekanntlich dasselbe durch sich darin auflösendes Jod bekommt, welches aus Jodsäure durch Morphin (Jahresb. für 1855 S. 114) frei gemacht wird, wenn man die Verdünnung des Opiumauszugs bis zu der Grenze treibt, bei der jene Färbung damit nur eben noch erkennbar hervorgerufen werden kann. Für Stein's Auge trat diese Grenze ein, wenn er 1 Theil Morphin in 20000 Theilen Wasser aufgelöst hatte, für andere Augen scheinen darin wohl kleine Differenzen vorkommen zu können, welche natürlich Jeder, der diese Bestimmungsweise anwenden will, für sich selbst ermitteln muss.

Bei der Herstellung des Opium-Auszugs für diese Prüfung ist Sorge zu tragen, *einerseits* dass Alkohol, Essigsäure, Salzsäure, Ammoniak und fixe Alkalien davon fern gehalten werden, weil sie die Färbung verhindern oder abschwächen, und *anderseits* dass aus dem Opium keine Bestandtheile hineinkommen, welche entweder das Chloroform irgendwie färben oder ebenfalls aus Jodsäure das Jod frei machen können, und zu diesem letzteren Endzweck hat Stein das schwefelsaure Kupferoxyd völlig geeignet befunden. Ein vorsichtiges Erwärmen wirkt förderlich, wenn dieses vor dem Zusatz des Chloroforms geschieht, aber bei und nach diesem muss die Probeflüssigkeit kalt verwendet werden. Das Verfahren wird nun in folgender Art practisch ausgeführt:

Man vermischt 0,1 Gramm Opiumpulver mit 0,1 oder höchstens 0,2 Grammen Kupfervitriol, durchfeuchtet die Mischung in einem Kölbchen mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, bringt 100 Grammen destillirtes Wasser hinzu, erhitzt nach dem Durchschütteln bis zum Sieden, lässt $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde lang stehen und filtrirt. Dann versetzt man in einer geeigneten Proberöhre 6 Cub. Centim. von dem Filtrat mit etwa 6 Centigrammen krystallisirter Jodsäure, 2 bis 3 Tropfen rectificirter Schwefelsäure und nach Lösung der Jodsäure mit 3 Cub. Centim. alkoholfreiem Chloroform, schüttelt während $^1/_4$ Stunde häufig durcheinander und stellt ruhig, um die Färbung des sich dann auf dem Boden klar angesammelten Chloroforms zu beurtheilen.

Wenn das geprüfte Opium nun z. B. 10 Proc. Morphin enthalten hätte, so würde davon in der angewendeten Menge des Opiums 1 Centigramm vorhanden gewesen und dieser 1 Centigramm bei der Anwendung von 100 Grammen Wasser in 10000 Theilen des Auszugs gelöst seyn, und da dies nur die halbe von Stein noch erkennbare Verdünnung ist, so würde eine eben noch bemerkbare Färbung des Chloroforms einen Gehalt von nur 5 Proc. Morphin in dem geprüften Opium ausweisen; wäre dagegen die Färbung sehr deutlich, so vermischt man 3 Cub. Centim. des obigen

filtrirten Auszugs mit 3 Cub. Centim. Wasser und behandelt diese Mischung (welche nun 1 Centigramm in 20000 Theilen Wasser aufgelöst enthält) in derselben Weise, wie oben angeführt worden; würde sich nun erst die Grenze der Färbung zeigen, so enthielte das Opium 10 Proc. Morphin; bliebe aber in diesem Falle das Chloroform farblos, so würde das Opium einen zwischen 5 und 10 Proc. fallenden Gehalt an Morphin besitzen, den man, wenn man will, durch andere Verdünnungen des Filtrats (wovon ja für viele Prüfungen bei dem einen Ausziehen des Opiums genügend erhalten worden ist) noch genauer ermitteln kann, wiewohl es in den meisten Fällen beim Einkauf des Opiums ausreicht zu erfahren, ob das Opium 10 Proc. Morphin enthält oder nicht, und wie leicht einzusehen, kann man nach obiger Methode auch einen noch grösseren Gehalt an Morphin darin ermitteln, wenn man das Filtrat mit noch mehr Wasser als mit der gleichen Volummenge verdünnt und die Färbung des Chloroforms doch noch eintreten sieht.

Bestandtheile des Opiums. Das Opium erscheint als eine noch immer nicht erschöpfte Fundgrube von ungewöhnlich vielen eigenthümlichen Körpern und namentlich zahlreichen neben einander darin vorkommenden Basen, indem Hesse (Annal. der Chemie u. Pharmac. CXLXIX, 38) angibt, dass er im Opium eine neue Base entdeckt habe, welche mit Schwefelsäure eine prächtig purpurrothe Farbenreaction hervorbringe, und deren genauere Untersuchung in Aussicht stellt, mit dem Hinzufügen, dass er durch diese Reaction irrig veranlasst worden sey (Jahresb. für 1866 S. 113), den Bestandtheilen des Opiums auch das im Papaver Rhoeas vorkommende Rhoeadin (vrgl. weiter unten) anzureihen, welche Base somit unter den Bestandtheilen des Opiums wieder zu streichen ist.

Eben so erschien durch die Angaben von Hesse (Jahresb. f. 1866 S. 114) das von Merck entdeckte

Porphyroxin (Opin) insoweit etwas in Frage gestellt, als er darin, ebenfalls durch die oben angeführte Reaction, das Rhoeadin anzunehmen sich berechtigt glaubte. Jetzt gibt Hesse an, dass auch das Porphyroxin (Jahresb. für 1845 S. 54) kein Rhoeadin enthalte, aber aus mehreren Basen bestehe und darunter auch die oben erwähnte, welche mit Schwefelsäure roth wird, und deren genauere Kenntniss wir von ihm zu erwarten haben.

Hierbei mache ich noch darauf aufmerksam, dass das von Matthiessen und Wright aus Morphin und Codein hervorgebrachte

Apomorphin stellenweise ganz irrig als eine natürliche Opiumbase aufgefasst worden ist (vrgl. in der Pharm. die Artikel „Morphinum“ und „Codeinum“).

Papaver Rhoeas. Das *Rhoeadin* $=C^{42}H^{42}NO^{12}$ ist von seinem Entdecker Hesse (Annal. der Chem. und Pharmac. CXLXIX, 35) weiter chemisch erforscht worden, und er gibt nun nachträglich noch das Folgende darüber an:

Es krystallisirt aus einer Lösung in siedendem Alkohol beim Erkalten in farblosen, dünnen, sternförmig gruppirten Nadeln, bedarf 1100 Theile kalten 80procentigen Alkohol zur Lösung. Aus seiner Lösung in Essigsäure wird es durch Kalilauge und Natronlauge in kleinen weissen Prismen gefällt, die sich nicht im Ueberschuss wieder auflösen. Aus der Lösung in Essigsäure scheidet ferner Jodkalium das

Jodwasserstoffsaure Rhoeadin $= C^{42}H^{42}NO^{12} + HJ + 4HO$ so reichlich ab, dass die Flüssigkeit, wenn die Lösung nicht zu verdünnt war, zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Es bildet dann kleine, fast mikroscopische, farblose Prismen, die sich in kaltem Wasser nur wenig, aber reichlich in heissem Wasser lösen und aus dem letzteren sich in zarten concentrisch gruppirten Nadeln wieder abscheiden, die beim Trocknen sehr zusammenschrumpfen und dann weisse, anscheinend amorphe, leicht zerdrückbare Stücke vorstellen. Die Lösung dieses Salzes in Wasser bekommt durch längeres Kochen eine rothe Farbe, weil sich dabei ein Theil des Rhoeadins in das schon bei der ersten Untersuchung (Jahresb. für 1866 S. 115) characterisirte und damit isomerische

Rhoeagenin $= C^{42}H^{42}NO^{12}$ und daneben in eine kleine Menge eines rothen Farbstoffs verwandelt, dessen Erzeugung sich rasch auf die ganze vorhandene Menge von Rhoeadin erstreckt, wenn man der Lösung noch einen Tropfen Schwefelsäure oder Salzsäure zusetzt, wodurch sich die Flüssigkeit dann sogleich schön purpurroth färbt. Aber während Hesse bei seinen früheren Versuchen aus dem Rhoeadin nur etwas über 90 Proc. Rhoeagenin zu erzielen vermochte, ist es ihm jetzt gelungen, selbst 99 Proc. davon isomerisch zu verwandeln, so dass sich nur 1 Proc. Rhoeadin zu dem rothen Farbstoff zersetzt, ohne dass sich dabei Kohlensäure bildet, wenn man das Rhoeadin auf folgende Weise behandelt:

Man übergiesst das Rhoeadin mit kalter verdünnter Schwefelsäure: es verwandelt sich dadurch sogleich in eine farblose harzige Masse, die sich bald darauf mit prachtvoller Purpurfarbe auflöst, und erhitzt man nun die Flüssigkeit, so färbt sie sich ganz dunkel purpurfarbig; und dann enthält dieselbe das rothe Pigment von 1 Proc. Rhoeadin und das Rhoeagenin von 99 Proc. Rhoeadin, von welchem letzteren (Rhoeagenin) sich beim Erkalten ein Theil in kleinen Prismen absetzt, welche etwas von dem Pigment enthalten und daher im durchfallenden Lichte braunroth und im reflectirten Lichte grün aussehen. Will man dann daraus das Rhoeagenin rein und farblos erhalten, so muss man die durch das Erhitzen roth gewordene Flüssigkeit, wie schon in dem citirten Jahresberichte S. 117 angeführt wurde, mit Thierkohle entfärben, nach dem Filtriren mit Ammoniak versetzen und das gefällte Rhoeagenin mit Alkohol umkrystallisiren.

Das *Rhoeagenin* bildet kleine weisse Prismen und rectanguläre Blättchen, die letzteren namentlich dann, wenn es aus einer siedend gesättigten Lösung in Alkohol anschiesst. Zur Lösung bedarf es 1800 Theile Aether und 1500 Theile 80procentigen Alko-

hol. Durch diese etwas schwerere Löslichkeit in Alkohol und dadurch, dass es aus einer siedend gesättigten Lösung darin beim Erkalten in Blättchen anschiesst, kann man leicht einen Gehalt von Rhoeagenin im Rhoeadin erkennen, indem aus einer gemeinschaftlichen Lösung jene Blättchen immer zuerst oder unter anderen Umständen mit den Prismen von Rhoeadin gemengt erscheinen. Das Rhoeagenin bildet Salze mit Säuren, die zum Theil recht hübsch krystallisiren. Das

Salzsaure Rhoeagenin bildet farblose, concentrisch gruppirte Nadeln, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen, aber so schwer in einem Kochsalz enthaltendem Wasser, dass man es aus einer Lösung in Wasser durch Kochsalz ausfällen kann, wobei es sich in Gestalt einer öligen Masse abscheidet, die sich bald in Krystalle umsetzt. — Das

Jodwasserstoffsaure Rhoeagenin = $C^{42}H^{42}NO^{12}+HJ$ ist wasserfrei, bildet kurze schwere Prismen, die sich leicht in siedendem, schwer in kaltem Wasser und fast gar nicht in einer Lösung von Jodkalium auflösen. Wird eine heiss gesättigte Lösung dieses Salzes in Wasser beim Erkalten gerührt, so scheidet es sich als ein sandiges Pulver ab. — Das

Oxalsaure Rhoeagenin wird erhalten, wenn man das Rhoeagenin in Oxalsäure löst, aus der Lösung etwa überschüssige Oxalsäure durch Kalkwasser ausfällt, filtrirt und verdunstet, wobei sich etwas von dem Rhoeagenin abscheidet, die Flüssigkeit daher eine saure Reaction bekommt und schliesslich ein oxalsaures Salz in dünnen farblosen Prismen liefert.

Salpetersaures Rhoeagenin erscheint in grossen glasglänzenden Prismen, wenn man die Base bei gelinder Wärme in Salpetersäure auflöst und erkalten lässt. Es löst sich schwer in kaltem Wasser, schmilzt in siedendem Wasser und löst sich auch darin schwer auf.

Im Uebrigen fügt Hesse noch hinzu, dass in allen Theilen von Papaver Rhoeas nur Rhoeadin vorkomme, und dass, wenn man bei dessen Darstellung wirklich etwas Rhoeagenin mit erhalte, diese Base ein durch mangelhaftes Operiren erst erzeugtes Verwandlungsproduct von dem natürlichen Rhoeadin sey.

Demzufolge kann die rothe Farbe der Blumenblätter von Papaver Rhoeas auch wohl nicht von dem rothen Farbstoff herrühren, der constant bei der Verwandlung des Rhoeadins in Rhoeagenin in kleiner Menge erzeugt wird.

Cucurbitaceae. Cucurbitaceen.

Ecbalium officinale s. Momordica Elaterium. Der Saft aus den *unreifen* und *reifen* Früchten dieser Cucurbitacee ist von Köhler (Buchn. N. Repert. XVIII, 577 bis 602) vergleichend auf seine Bestandtheile untersucht worden. Nach einer geschichtlichen Einleitung über den früher eben so häufigen wie gegenwärtig nur noch seltenen Gebrauch von nebelgrauen Zeiten her bemerkt Köhler, dass dieser Saft bis jetzt nur von Braconnot, Hennell und

Marquart, aber vergleichend zu verschiedenen Entwickelungszeiten der Früchte noch von Niemandem chemisch untersucht worden sey. Die neueste Untersuchung von Walz (Jahresb. für 1859 S. 58) ist ihm daher noch unbekannt gewesen, und hat er daher auch keine Veranlassung gehabt, über die von Demselben neben dem Elaterin darin aufgestellten und seit der Zeit problematisch verbliebenen Körper (Hydroelaterin, Elaterid, Ecbalin und Prophetin) weitere Aufklärungen zu ermitteln.

Der Saft aus den Früchten ist nach Köhler ein sauer reagirendes, dickliches, grünlich gefärbtes, unter einem Mikroscop zahlreiche farblose Kügelchen und, nach einem Zusatz von Wasser, auch Myalinfigurenbildung zeigendes Liquidum, welches sich in der Ruhe zu 2 Schichten trennt, eine obere wässrige und eine untere gallertartige, cohärente, welche die Form des Gefässes annimmt und als eine Emulsion zu betrachten ist, worin ein in Wasser unlöslicher harziger Körper durch Eiweiss und Zucker suspendirt erhalten wird. In diesem Saft fand er bei der qualitativen Prüfung:

Elaterin	Amorphen Bitterstoff
Chlorophyll	Weinsäure
Eiweiss	Citronensäure
Rohrzucker	Eigenth. organische Säure
Kali und Kalk	Salzsäure
Thonerde	Salpetersäure,

worunter die Säuren natürlich an die genannten unorganischen Basen gebunden im Saft enthalten sind, aber Natron, Talkerde, Phosphorsäure und Schwefelsäure waren in dem frischen Saft nicht aufzufinden.

Quantitativ bestimmte Köhler zunächst den Procentgehalt an *Wasser*, *Mineralstoffen* (Asche) und *organischen Stoffen* in dem Saft der Früchte Anfangs *August* (a), Anfangs *September* (b) und Ende *September* (c) und erhielt dabei

	(a)	(b)	(c)	
Wasser	95,358	95,250	95,405	Proc.
Mineralstoffe	1,053	1,603	1,575	„
Organische Stoffe	3,589	3,147	3,020	„.

woraus folgt, dass bei der weiteren Entwickelung der Früchte der Gehalt an organischen Bestandtheilen allmälig etwas abnimmt, dagegen der an unorganischen Körpern etwas zunimmt, in Folge dessen sich das specif. Gewicht des Saftes auch nur von 1,023 bis 1,024 erhöhte. Jene Abnahme scheint insbesondere

Das *Eiweiss* zu erfahren, indem dessen Gehalt im August zu 1,833 Procent und darauf immer geringer und Ende September zu nur 0,193 Procent gefunden wurde, inzwischen verschwindet damit zugleich auch

Das *Elaterin* zuletzt selbst ganz vollständig, denn während der Gehalt an demselben im August zu 0,691 Procent gefunden wurde, war dasselbe schon im September nicht mehr darin nachweisbar, aber dafür zeigte sich in dem Saft

Der *amorphe Bitterstoff*, welcher im August noch fehlte, schon Anfangs September zu 0,321 Proc., um darauf allmälig bis Ende September auf 0,249 Proc. herabzusinken.

Aus diesen Resultaten folgt nun schon von selbst, dass man das officinelle

Elaterium aus dem Saft der wohl am besten Mitte August aufgenommenen Früchte bereiten muss, um dasselbe möglichst reich an dem wirksamen

Elaterin zu erhalten. Von diesem Körper gibt Köhler besonders noch folgende Eigenschaften an:

Es krystallisirt in farblosen, rhombischen Nadeln, welche bitter und scharf schmecken, bei +200° schmelzen und dann mit Entwickelung von weissen, stechend riechenden und mit russender Flamme verbrennbaren Dämpfen zerstört werden. Es löst sich nicht in Wasser und in Glycerin, schwer in Benzin, weniger schwer in kaltem Alkohol, Aether und Terpenthinöl, leicht in heissem Alkohol, sowie in Schwefelkohlenstoff, Amyl-Alkohol und Chloroform. Es geht sowohl aus einer alkalisch als auch aus einer sauer gemachten Lösung *leicht* über in Aether, Amyl-Alkohol und Schwefelkohlenstoff, nur *theilweise* in Chloroform; aus alkalischer Lösung *sehr schwer* und aus saurer Lösung nur *spurweise;* dagegen endlich aus saurer Lösung *sehr leicht*, aber aus alkalischer Lösung *gar nicht* in Petroleumäther.

Aus einer Lösung in Alkohol wird das Elaterin durch Wasser und Salzlösungen gefällt. Die Lösungen des Elaterins reagiren völlig neutral, und ist dasselbe eine stickstofffreie, chemisch indifferente Substanz. Beim Behandeln mit verdünnten Säuren spaltet es keinen Zucker ab, ist somit kein Glucosid. Durch die organische Basen anzeigenden Reagentien (Phosphormolybdänsäure, Kaliumbijodid, Gerbsäure etc.) wird das Elaterin nicht gefällt.

Von verdünnten Lösungen der kaustischen Alkalien wird Elaterin nicht angegriffen (daher man es dadurch von Chlorophyll etc. leicht reinigen kann), aber von concentrirten Lösungen derselben wird dasselbe aufgelöst und durch Säuren daraus wieder abgeschieden. Kohlensaure Alkalien lösen das Elaterin nicht auf.

Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe auf, ohne dass sich dabei (wie beim Convolvulin und Jalapin) ein Geruch nach Buttersäure oder Rautenöl zeigt. Wird Elaterin mit concentrirter Salzsäure zur Trockne verdunstet, der weisse Rückstand mit Wasser ausgekocht und dann mit concentrirter Salzsäure behandelt, so färbt er sich amaranthroth, und kann man daher durch diese Farbenreaction das Elaterin nicht sicher von Convolvulin und Jalapin unterscheiden.

Was Köhler darauf noch über die physiologischen Wirkungen und über die Ermittelung bei Vergiftungen anführt, überlasse ich der Toxicologie.

Combretaceae. Combretaceen.

Terminalia. Die *Myrobalanen* bringt Hennig (Hager's Pharmac. Centralhalle X, 370) als eine eben so billige wie reiche Quelle für Gerbsäure einmal wieder in Erinnerung. Er hat jedoch nicht angegeben, welche von den 3 bekannteren Sorten verstanden werden, aber wahrscheinlich doch die grossen schwarzbraunen von *Terminalia Chebula*, indem er darin 45 Procent Gerbsäure bestimmt hat, die nach ihm der Gerbsäure aus asiatischen Galläpfeln am nächsten kommt. Ist der Gehalt an Gerbsäure nun auch nicht so gross, wie in den asiatischen und chinesischen Galläpfeln, so kostet das Pfund auch nur $2^1/_2$ bis 3 Groschen.

Hennig bereitet die Gerbsäure daraus in derselben Art, wie aus den asiatischen Galläpfeln, und Hager hat sie nur etwas dunkler, wie die aus Galläpfeln, aber sonst von vortrefflicher Beschaffenheit gefunden, und fügt derselbe noch hinzu, dass sich die *aschfarbenen Myrobalanen*, bekanntlich von Emblica officinalis, zur Bereitung der Gerbsäure am besten eigneten.

Granateae. Granateen.

Punica Granatum. Die im vorigen Jahresberichte S. 123 mitgetheilte Behauptung von Harz, dass die Wurzelrinde des Granatbaums *niemals* allein, sondern selten einmal höchstens nur als Beimengung der Stammrinde in den Handel gekommen wäre, und dass der Lehrsatz in Handbüchern, es sey die Wurzelrinde officinell und im Handel vorräthig, von Pharmacognosten nur von ihren Vorgängern abgeschrieben werde, hat von Henkel (N. Jahrbuch für Pharmac. XXXI, 33) eben so scharf als motivirt widerlegt. Schon Dioscorides, Plinius etc. sprechen nur von der Wurzelrinde, und verlangen auch jetzt noch alle Pharmacopoeen und Aerzte nur die Wurzelrinde, in Folge dessen die Stammrinde nur als eine zurückzuweisende Substitution angesehen werden muss. Ausserdem fehlt die Wurzelrinde im Handel nicht, man kann sie z. B. von Duvernoy in Stuttgart beziehen (Ref. fügt nach eigner Erfahrung hinzu: auch von Rump und Lehners in Hannover). Dieselbe ist nur um Vieles theurer, wie die Stammrinde, in Folge dessen die letztere zur Substitution verwandt wird, wo man sie nicht zurückweist! Uebrigens rühren Wurzelrinde und Stammrinde unseres Handels offenbar von in Südeuropa cultivirten Granatbäumen her, indem diese beiden Rinden, wie ich sie aus Java von da wildwachsenden Bäumen erhalten habe, sich nicht ganz unwesentlich davon unterscheiden und auch viel wirksamer seyn sollen, wie die von cultivirten Bäumen.

Gegen Henkel's Einsprache hat sich Harz (Zeitschrift des Oesterr. Apotheker-Vereins VII, 303) mit der Annahme zu rechtfertigen gesucht, dass seine Notiz damals zu kurz gefasst worden wäre, und er fügt jetzt derselben hinzu, dass sich Henkel durch die von Berg gegebene unrichtige mikroscopische Abbildung der

Granatwurzelrinde hätte täuschen lassen, und er bei einer nochmaligen Revision der Rinde seiner Sammlung erfahren werde, dass dieselbe eine Stammrinde betreffe, der zuweilen echte Wurzelrindenstücke beigemischt seyen, welche letzteren grosszelliger wären und Markstrahlen darböten, welche auf dem Querschnitt nach der Peripherie hin sehr bald, d. h. in einiger Entfernung vom Cambium, nicht mehr gestreckt erschienen, sondern eine quadratische Form hätten. Er räumt ferner ein, dass die Alten vorzugsweise die wahre Wurzelrinde und auch, wie Dioscorides und Plinius berichten, die ganze Wurzel benutzt hätten, und bemerkt, dass, wenn er darum doch der Aufnahme der Stammrinde in Pharmacopoeen das Wort geredet habe, damit gerade gegen Henkel kein Vorwurf beabsichtigt worden sey, sondern diese Befürworthung sich nur auf die Thatsache gründe, dass die Wurzelrinde schon lange durch die Stammrinde fast allgemein verdrängt worden sey, dass Aerzte die Stammrinde wirksam befunden hätten und dass die Stammrinde auch leichter und billiger zu beschaffen wäre, sowie er auch, da Pharmacopoeen die wahre Wurzelrinde noch immer forderten, die Pharmacognosten hätte veranlassen wollen, sich bei Abfassung ihrer Lehrbücher nicht allzu strenge an Berg's Handbücher zu halten, sondern selbst durch eine richtige Characteristik die Apotheker mit beiden Rinden gehörig bekannt zu machen.

Schliesslich fügt er noch hinzu, dass die echte Granatwurzelrinde nicht bloss bei Duvernoy in Stuttgart zu haben sey, sondern auch in vortrefflichster Qualität von der Firma Lautier & fils in Grasse bei Nizza bezogen werden könne.

Myrtaceae. Myrtaceen.

Eucalyptus dumosa. Im vorigen Jahresberichte S. 124 habe ich das interessante Resultat mitgetheilt, welches Flückiger bei einer gründlichen Untersuchung der weissen, süssen und früher für eine Art von Manna gehaltenen Substanz erhielt, die sich in Gestalt von becherähnlichen Hüllen auf den Blättern dieser Eucalyptus-Art erzeugt und von den Eingebornen des nordwestlichen Australia Felix *Lerp* oder *Laap* genannt wird, nämlich dass er darin eine Mischung von 53,1 Proc. eines syrupförmigen *Zuckers* und von 46,9 Proc. einer ganz eigenthümlichen Modification der *Stärke* erkannte. Aus einer interessanten entomologischen Abhandlung von Dobson (On Lerp or Laap, the cuplike coverings of Psyllidae found on the leaves of certain Eucalypti), welche Wittstein in seiner „Vierteljahresschrift XVIII, 32" in deutscher Uebersetzung mittheilt, erfahren wir nun 1) dass diese Lerp genannte Substanz das Product der Psylla Eucalypti ist, welches Insect in der Ordnung der Hemiptera den Psylliden angehört, 2) dass dieses Insect den Lerp auf den Blättern von mehreren Eucalyptus-Arten hervorbringt und ablagert, 3) dass es 6 Arten der Gattung Psylla gibt, und 4) dass eine neue Art derselben einen verschieden gefärbten Lerp zu seiner schützenden Hülle hervorbringt, welche ein noch schöneres Ansehen hat, wie der weisse Lerp.

Dobson hat die mit der Erzeugung von Lerp im Zusammenhang stehende Entwickelung dieser Insectengattung sehr genau beschrieben, worauf ich als nicht hierher gehörig nur hinweisen kann.

Eucalyptus Globulus. Die im Jahresberichte für 1866 S. 118 als ein neues Febrifugum aufgeführten Blätter dieser Myrtacee sind von Weber (N. Jahrbuch der Pharmac. XXXI, 322) chemisch untersucht worden, und hat er darin gefunden:

Ein hellgelbes flüchtiges Oel.
Einen neutralen Bitterstoff.
Eine harzige Masse mit eingemengten weissen Prismen.
Ein gelbes Harz.
Eucalyptussäure.

Der Procentgehalt an diesen Substanzen ist nicht ermittelt, wenigstens nicht angeführt worden, und findet man über dieselben nur Folgendes angegeben:

Das *flüchtige Oel* riecht ähnlich wie Rosmarin- oder Cajeputöl, schmeckt stechend scharf, löst Jod unter Erhitzung mit brauner Farbe auf.

Der *neutrale Bitterstoff* bildet Krystalle, die sich in Aether, Alkohol und auch etwas in Wasser lösen.

Die *harzige Masse* reagirt gleichwie die eingemengten weissen prismatischen Krystalle sauer.

Das *gelbe Harz* reagirte sauer und besass einen bitteren Geschmack.

Die *Eucalyptussäure* erschien neu und eigenthümlich, wurde aber nur als Bleisalz erhalten.

Was dann noch über die erkannte und von Brunnel bestätigte Wirkung dieser Blätter hinzugefügt wird, muss natürlich hier übergangen werden.

Ueber die Art und grossen Vortheile einer Acclimatisirung dieses grossen und wegen der Festigkeit etc. seines Holzes sehr wichtigen Baumes in Spanien ist in „Buchn. N. Repert. XVIII, 545“ eine ausführliche Mittheilung gemacht worden.

Sterculiaceae. Sterculiaceen.

Sterculia Tragacantha Lindl. Der von dieser im westlichen tropischen Afrika zwischen Senegambien und Congo einheimischen Sterculiacee ausschwitzende

Tragacantha africana, welcher schon länger unter dem Namen *Sierra Lione-Traganth* bekannt gewesen ist, war durch Baxter echt an den Königl. Garten zu Kew gesandt worden, und hat Flückiger (Archiv der Pharmac. CXC, 81) Gelegenheit gehabt, eine Portion davon zu bekommen und dieselbe sowohl physikalisch als chemisch zu characterisiren:

Dieser Traganth bildet unregelmässige, knotige, wellig gebogene, tropfenartige oder stalactitische Massen, mehr oder weniger blasig oder ausgehöhlt, oft über 1 Unze schwer, blassgelblich, meist

jedoch farblos, in dünnen Stücken fast durchsichtig, in Masse gesehen aber opak, in Folge unzähliger Risse, wodurch er viel leichter zerreiblich ist, wie der Astragalus-Traganth.

Mit 20 Theilen Wasser bildet er eine geschmacklose dicke, etwas sauer reagirende Gallert, mit 40 Theilen Wasser wird dieselbe zwar flüssiger, aber es wird nur eine kleine Menge von wahrem Gummi wirklich daraus aufgelöst. Das Filtrat davon wird weder durch Bleizucker noch durch absoluten Alkohol gefällt, und Bleiessig bewirkt darin nur eine schwache Trübung.

In dünnen Schnitten und in der Gallert konnten weder Stärkekörnchen noch eine zellige Structur erkannt werden, wodurch er sich von wahrem Astragalus-Traganth sehr wesentlich unterscheidet, und zur Formirung von Pillenmassen besitzt er vor dem letzteren keine Vorzüge.

Als feines Pulver verliert dieser Traganth durch mehrtägiges Trocknen 20,5 Procent Wasser und liefert beim Verbrennen 7,8 Procent einer vorherrschend aus kohlensaurem Kalk bestehenden Asche.

Von Kupferoxyd-Ammoniak wird dieser Traganth nicht aufgelöst, und bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert er reichlich Schleimsäure.

Bei den von Kraushaar in Flückiger's Laboratorium ausgeführten Elementar-Analysen wurden Resultate erhalten, welche völlig der Formel $C^{24}H^{44}O^{22}+10HO$ entsprechen. Diese Formel weicht von der gewöhnlich für Traganth und Bassorin angenommenen Formel (abgesehen von dem Hydratwasser) $=C^{24}H^{40}O^{20}$ mithin um 2HO ab, und ist Flückiger zu der Annahme geneigt, dass auch für diese Gummiarten die Formel $C^{24}H^{44}O^{22}$ die richtigere sey, worüber er jetzt noch nicht weiter discutiren will.

Uebrigens hält Flückiger diesen Traganth in der Pharmacie und Industrie für eben so anwendbar wie den Astragalus-Traganth.

Sarmentaceae. Sarmentaceen.

Vitis vinifera. Von reifen *Weintrauben* sind 3 auf dem Markte in Kreuznach acquirirte Sorten von Classen (Journ. für pract. Chemie CVI, 9) auf den Gehalt an Saft und dessen Bestandtheile chemisch untersucht worden. An Saft gaben

(a)	Franken oder Oesterreicher	57,7 Proc.
(b)	Weisse Gutedel	63,4 „
(c)	Rothe Gutedel	68,8 „

und dieser Saft wiederum

	(a)	(b)	(c)	
Traubenzucker	14,99	16,24	17,40	Proc.
Freie Säure	0,72	0,68	0,48	„
Asche	0,28	0,31	0,40	„

welche Asche bestand endlich aus

	(a)	(b)	(c)	
Chlor	0,39	0,74	0,59	Proc.
Schwefelsäure	3,67	5,75	4,19	„

	(a)	(b)	(c)	
Phosphorsäure	16,67	16,16	14,05	Proc.
Kieselsäure	2,73	1,45	1,65	„
Kali	64,25	66,37	71,45	„
Natron	0,43	1,16	1,44	„
Magnesia	4,74	2,84	2,62	„
Kalk	6,61	4,65	3,05	„
Eisenoxyd	0,32	0,48	0,40	„
Manganoxyd	0,18	0,39	0,45	„

Der auffallend grosse Gehalt an Kali ist darin offenbar nicht allein mit Weinsäure zu Weinstein verbunden gewesen, sondern auch an die ebenfalls so reichlich vorhandene Phosphorsäure. — Die freie Säure in dem aus den Früchten abgepressten Saft bestimmte Classen titrirend mit Kalilauge und hat er sie dann als *Aepfelsäure* in Rechnung gebracht, in Folge dessen sie also die Hälfte der im Weinstein des Safts vorhandenen Weinsäure mit umfasst.

Rhamneae. Rhamneen.

Rhamnus Frangula. Ueber den Farbstoff der *Faulbaumrinde* hat Faust (Archiv der Pharmacie CLXXXVII, 8) in Folge einer von dem Directorio des norddeutschen Apothekervereins gestellten Aufgabe eine gründliche Erforschung ausgeführt und, da durch dieselbe alle bisherigen Widersprüche, Unvollkommenheiten und Unsicherheiten in den Mittheilungen darüber von seinen Vorgängern eine vortreffliche Aufklärung erfahren, dafür auch den vollen Preis erhalten. Faust nennt den Farbstoff, gleichwie Casselmann (Jahresb. für 1857 S. 64)

Frangulin und zeigt mit geeigneten Versuchen 1) dass dieser Farbstoff seiner ganzen Quantität nach in der Faulbaumrinde noch unverändert vorkommt, 2) dass er ein Glucosid ist, welches sich durch den Einfluss von Säuren und Alkalien in Traubenzucker und in Frangulinsäure (unter gewissen Umständen theilweise auch in Difrangulinsäure) spaltet, 3) dass diese Frangulinsäure (eventuell auch die Difrangulinsäure) sowohl die von Kubly (Jahresb. für 1866 S. 124) aufgestellte *Avorninsäure* als auch das von Buchner (Jahresb. für 1865 S. 68) durch Sublimation aus seinem Rhamnoxanthin erhaltene *rothe Verwandlungsproduct* betrifft, 4) dass das *Rhamnoxanthin* von Buchner und Binswanger (Jahresb. für 1853 S. 61) mit dem Frangulin identisch ist, 5) dass das *Avornin* von Kubly (am angef. O. S. 123) nur als unreines Frangulin angesehen werden muss, 6) dass weder der *Chrysophan* von Kubly (Jahresb. für 1867 S. 43) mit dem Frangulin, noch die *Chrysophansäure* (das. S. 44) mit der Frangulinsäure identisch sind, wiewohl eine nahe Beziehung derselben zu einander stattzufinden scheint, und 7) dass nur Casselmann das reine Frangulin dargestellt und, wiewohl nicht genügend, characterisirt hat.

Der Gehalt an Frangulin in der Faulbaumrinde ist so gering, um kaum die Annahme zu rechtfertigen, dass es einen wesent-

lichen Antheil an den medicinischen Wirkungen der Rinde haben könne, auch hat sich Faust darüber weder geäussert noch pharmacologische Versuche mit dem Frangulin gemacht oder von Aerzten anstellen lassen. Die Nachweisung des specifisch wirksamen Bestandtheils in dieser Rinde bleibt demnach immer noch eine offene Zeitfrage, zumal die eigenthümlichen Wirkungen derselben offenbar das Vorkommen eines solchen Körpers bekunden, wenn er auch nicht die unwahrscheinliche Beschaffenheit und Zusammensetzung der *Frangulasäure* besitzt, welche nach Kubly (Jahresb. für 1866 S. 121) denselben repräsentiren soll. Faust hat nämlich diese Frangulasäure nach dessen Angaben dargestellt und gefunden, dass sie keinen Anhalt für chemische Reinheit darbietet, dieselbe daher weder analysirt noch weiter bearbeitet, wiewohl sie den specifisch wirksamen Bestandtheil sehr wahrscheinlich einschliessen dürfte, dessen genauere Kenntniss für die Pharmacognosie und Pharmacologie doch eine grössere Bedeutung gehabt haben würde, als wie die des an den medicinischen Wirkungen der Rinde sich vielleicht nicht betheiligenden Frangulins. Faust erklärt die Frangulasäure in der Gestalt, wie sie direct nach der Vorschrift von Kubly erhalten wird, für nichts mehr als für ein gereinigtes Extract, mit dessen Einführung dem Arzneischatz nichts gedient sey, wenn es auch die medicinischen Wirkungen der Faulbaumrinde besitze, weil die neuere Medicin von der Anwendung der Extracte immer mehr abkomme und dafür von Vegetabilien am liebsten Aufgüsse oder Abkochungen oder Pulver verordne, in Folge dessen gerade eine Abkochung von der Faulbaumrinde mit Wasser zu den angenehmsten und gebräuchlichsten Arzneimitteln gehöre. Dieser Wandel in der Verordnung mag hier, gleichwie bei den Sennesblättern etc. vollkommen zu rechtfertigen seyn, aber man beansprucht daneben doch auch immer noch mit vollem Recht eine wissenschaftliche Erklärung empirischer Errungenschaften.

Für die *Gewinnung* des Frangulins extrahirte Faust *eine* Portion der Faulbaumrinde der Reihe nach hinter einander mit reinem Wasser, mit Ammoniak enthaltendem Wasser und mit kaustisches Natron haltigem Wasser, eine *andere* Portion derselben mit Weingeist und eine *dritte* Portion davon mit Soda-haltigem Wasser, um zu erfahren, ob die weitere Bearbeitung dieser verschiedenen Auszüge zur Isolirung eines völlig gleichen Körpers oder verschiedener Stoffe führe, welche den bisherigen verschiedenen Angaben eine Erklärung gewähren könnten, und hat es sich dabei herausgestellt, dass die Auszüge mit reinem Wasser ausschliesslich nur unverändertes Frangulin liefern, dass man aber aus den Abkochungen der Rinde mit Ammoniak oder Natron oder Soda enthaltendem Wasser ein variirendes Gemenge von Frangulin und Frangulinsäure bekommt, welche letztere daher offenbar je nach den Umständen aus einer grösseren oder geringeren Menge des ersteren durch den Einfluss der Alkalien beim Kochen unter Ausscheidung von Zucker hervorgebracht wird, in Folge dessen von

dem Frangulin relativ um so weniger erhalten wird, in je grösserer Quantität die daraus hervorgehende Frangulinsäure als Beimischung auftritt.

Eine concrete Methode, nach welcher das Frangulin aus der Faulbaumrinde am vortheilhaftesten bereitet werden könnte, hat Faust nicht entworfen, sondern er gibt nur an, wie er die verschiedenen Auszüge in ähnlicher Art, wie seine Vorgänger, weiter behandelte, um schliesslich das Frangulin oder ein Gemenge desselben mit Frangulinsäure rein zu bekommen, und in letzterem Falle eine Trennung derselben zu erreichen, und welche Verbesserungen er dabei zweckmässig fand und anwandte. Aus den Angaben darüber dürften daher die folgenden Notizen genügen:

Als Faust den Auszug mit blossem Wasser ganz so wie Kubly auf dessen Frangulasäure und Avornin bearbeitete, bekam er auch beide Körper, die erstere von der vorhin angegebenen Beschaffenheit, und das Avornin mit einem hartnäckig anhängenden und das Krystallisiren desselben verhindernden Harz, aber aus den Angaben ist nicht zu ersehen, ob Faust eine völlige Entfernung des Harzes, welche durch wiederholte Lösung in Alkohol und Ausfällen durch Wasser nicht glückte, schliesslich in anderer Weise noch erreicht hat. Dagegen gab das vermeintliche Avornin beim Kochen einer Lösung desselben in Alkohol mit Salzsäure unter Absonderung des Harzes sowohl Zucker als auch wahre Frangulinsäure, wodurch das Avornin die Maske abwarf und sich als wahres Frangulin herausstellte, während Kubly das Harz als ein drittes Spaltungsproduct betrachtete.

Aus dem Auszuge mit kaltem Alkohol bekam Faust nur unverändertes Frangulin, wiewohl wegen der Schwerlöslichkeit darin nur in geringer Menge. Die Behandlung des Auszugs dazu ist nicht weiter beschrieben worden.

Die Abkochungen der Rinde mit Alkali-haltigem Wasser lieferten dagegen, wie schon angeführt, ein variirendes Gemenge von Frangulin und Frangulinsäure, aus der mit Aetznatronlösung z. B. etwa in dem Verhältniss wie 1 : 20, so dass dabei nur sehr wenig Frangulin unverändert übrig geblieben war. Will man daher möglichst viel Frangulin erzielen, so wählt man zum Ausziehen der Rinde nicht Aetznatron, sondern Ammoniak und verfährt dann ganz so, wie Casselmann angegeben hat. Die Trennung der beiden Körper scheint auch Faust, wie derselbe, dann durch wiederholte Krystallisationen mit starkem Alkohol und mit Aether bewirkt zu haben, wobei das Frangulin immer zuerst daraus anschiesst. Schwierig und mit grossem Verlust an Substanz verbunden ist dabei immer eine völlige Entfernung von Schwefel daraus, welcher bei der Isolirung aus dem dabei angewandten Schwefelwasserstoff hineinkommt, namentlich bei der Frangulinsäure, welche dazu einer oft wiederholten Auflösung in absolutem Alkohol und Ausfällung mit Benzin bedurfte, wobei jedesmal etwas Frangulinsäure in der Lösung blieb und dadurch verloren ging.

Das *Frangulin* bildet gelbe, mikroscopisch krystallinische Massen, welche die von Casselmann angegebenen Eigenschaften besitzen, aber die quadratischen Tafeln, in welchen derselbe das Frangulin erhalten zu haben angibt, konnte Faust selbst nicht aus einer von Casselmann ihm übersandten Probe erzielen, und eben so fand er den Schmelzpunkt bei +226° und den der Probe von Casselmann bei +225°, während der Letztere (daher offenbar nach einer nicht so genauen Methode) ihn bei +249° gefunden hatte. Alkalien lösen das Frangulin mit prachtvoller intensiv purpurrother Farbe auf, und Säuren scheiden aus der Lösung anscheinend unverändertes gelbes Frangulin ab, aber eine bestimmte Verbindung desselben mit Basen konnte Faust eben so wenig wie Casselmann hervorbringen. Faust glaubt die von Casselmann durch Elementar-Analyse für das Frangulin gefundene Zusammensetzungsformel $= C^{12}H^{12}O^{6}$ für völlig richtig halten zu können, dieselbe aber 3⅓ Mal höher $= C^{40}H^{40}O^{20}$ annehmen zu müssen, um der Verwandlung des Frangulins in Traubenzucker und *Frangulinsäure* $= C^{28}H^{20}O^{10}$ den folgenden ganz einfachen Ausdruck geben zu können:

$$\left.\frac{C^{40}H^{40}O^{20}}{2HO}\right\} = \left\{\frac{2C^{6}H^{12}O^{6}}{C^{28}H^{20}O^{10}}\right..$$

Die von Faust ausgeführten Analysen ergaben Resultate, welche völlig damit übereinstimmen und daneben ausweisen, dass die krystallisirte Frangulinsäure 2 Atome Krystallwasser enthält und daher mit der Formel $\dot{H}^{2} + C^{28}H^{20}O^{10}$ geschrieben werden muss, deren Wasser 6,52 Procent beträgt. — Inzwischen sehe ich keinen Grund ein, warum wir diese neuen Formeln halbiren, demnach die wasserfreie Frangulinsäure nicht einfacher mit $C^{14}H^{10}O^{5}$ und die wasserhaltige Säure mit $\dot{H} + C^{14}H^{10}O^{5}$ ausdrücken sollen.

Die Frangulinsäure wird, wie schon angeführt, bei der Bearbeitung der Abkochungen von der Faulbaumrinde mit Alkali- namentlich Aetznatron-haltigem Wasser neben noch unverändertem Frangulin erhalten, aber auch erzeugt, wenn man das Frangulin in Alkohol auflöst und die Lösung nach einem Zusatz von Salzsäure einige Minuten lang kocht. Die Bildung erfolgt dabei nach der vorhin angegebenen Gleichung und setzt man nun Wasser hinzu, so bleibt der erzeugte Zucker in Lösung, während die Frangulinsäure ausgeschieden wird, die man darauf noch mit heissem Alkohol krystallisiren lässt, wobei sie je nach der Concentration ihrer Lösungen und je nach den Umständen, unter welchen sie daraus anschiesst, in ihrer Form sehr verschieden auftreten kann, nämlich in Gestalt einer lockeren goldschwefelfarbigen Krystallmasse, worin man unter einem Mikroscope lange Säulen erkennt, ferner als prachtvolle röthliche, oft sternförmig gruppirte, zuweilen gebogene, lange Nadeln, als aus länglichen und ausgeschweiften Tafeln gebildete Krystall-Anhäufungen etc.

Die Frangulinsäure löst sich schwer in Wasser, ziemlich reichlich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in heissem Alkohol, nur

wenig in Chloroform und in Benzin. Von Kalilauge und Ammoniakliquor wird sie mit prachtvoller rother Farbe aufgelöst und Säuren scheiden sie unverändert daraus wieder ab. Die Lösung in Ammoniakliquor wird durch alkalische Erden und viele Metallsalze meist röthlich gefällt, namentlich erzeugt Bleiessig darin einen schön rothen Niederschlag. Die Lösung in Alkohol scheidet mit Brom ein schwerlösliches bromhaltiges Substitutionsproduct ab, welches Faust *Dibromfrangulinsäure* nennt und nach der Formel $C^{28}H^{16}Br^{2}O^{10}$ zusammengesetzt fand. Rothe rauchende Salpetersäure bildet mit der Frangulinsäure eine Lösung, die nach dem Verdünnen mit Wasser beim Verdunsten eine rothe Krystallmasse liefert, welche die *Nitrofrangulinsäure* $= \dot{H} + C^{40}H^{20}O^{16}\ddot{\ddot{N}}^{5}$ von Casselmann zu betreffen scheint, der sie allerdings aus dem Frangulin mit Salpetersäure erhielt, welche letztere aber zunächst eine Spaltung des ersteren in Frangulinsäure und in Zucker bewirkte, um dann aus der Frangulinsäure die Nitrofrangulinsäure und aus dem Zucker die Oxalsäure hervorzubringen, welche Casselmann daneben bekam. Die Frangulinsäure schmilzt zwischen +248° und 250°.

Neben der Frangulinsäure bekam Faust auch noch einen anderen Körper, welchen er

Difrangulinsäure nennt und nach der Formel $\dot{H}^{4} + C^{56}H^{36}O^{18}$ zusammengesetzt fand (einfacher $= \dot{H}^{2} + C^{28}H^{18}O^{9}$), wonach sie als aus der Frangulinsäure durch Austritt von Wasser angesehen werden kann.

Besonders zeigte sie sich in den Rückständen von der Bereitung der Frangulinsäure, namentlich zuletzt in der Lauge, welche bei der Zersetzung des Bleiniederschlags durch Schwefelwasserstoff erhalten worden war.

Diese Säure besitzt eine grosse Aehnlichkeit mit der Frangulinsäure, ist aber dunkler roth und schillert oft eigenthümlich. Sie bildet prachtvolle radförmig gruppirte Nadeln und schmilzt bei +248 bis 250°, gleichwie die Frangulinsäure, wahrscheinlich weil diese beim Erhitzen zunächst unter Abgabe von Wasser darin übergeht.

Der *Chrysophan* von Kubly unterscheidet sich mithin von dem Frangulin insbesondere dadurch, dass er ein goldschwefelfarbiges, orangegelbes, bei +145° schmelzendes und in Wasser langsam mit citronengelber Farbe lösliches Pulver seyn soll, während das Frangulin rein goldgelb gefärbt ist, bei +226° schmilzt und in Wasser fast unlöslich ist. Daneben ist auch die durch Spaltung daraus entspringende Chrysophansäure schon in der Zusammensetzung $= C^{28}H^{20}O^{8}$ durch ein Minus von 2 Atome Sauerstoff von der Frangulinsäure $= C^{28}H^{20}O^{10}$ verschieden, da doch beide Säuren gleich zusammengesetzt seyn müssten, wenn Chrysophan und Frangulin einerlei Körper wären.

Endlich sucht Faust noch auf die Attribute des Frangulins eine Prüfung zu gründen, ob ein Auszug wirklich mit wahrer Faulbaumrinde bereitet worden ist.

Hat man einen einfachen Auszug der Rinde mit Wasser oder mit Alkohol, so ist die Nachweisung leicht und sicher, indem dann eine bestimmte Röthung desselben durch Ammoniak oder besser durch Kalilauge schon keinen Zweifel mehr übrig lässt. Auch haben Aloe, Lärchenschwamm, Safran und viele andern Körper, wenn sie darin mit zugegen wären, keinen erheblichen Einfluss auf diese Erkennung, während dieselbe durch vorhandene Rhabarber sehr illusorisch werden kann, weil Frangulinsäure und Chrysophansäure zwar chemisch verschiedene Stoffe sind, aber mit Alkalien eine so nahezu gleiche rothe Färbung hervorbringen, dass man nur in Auszügen mit starkem Alkohol bei der Faulbaumrinde eine etwas intensivere rothe Färbung beobachtet, und wollte man dieselbe bei einem wässrigen Auszuge auffassen, so würde man ihn erst verdunsten und das rückständige Extract mit starkem Alkohol ausziehen müssen. Ein weniger missliches Urtheil wird dagegen durch folgende Verhältnisse ermöglicht:

Ein im Dampfbade bereiteter Auszug von der Faulbaumrinde mit Wasser ist nach dem Erkalten und Filtriren stets klar, während ein solcher von der Rhabarber auch nach dem Filtriren immer trübe erscheint; beim Uebersättigen mit Kalilauge werden beide Auszüge klar und schön roth, der von der Faulbaumrinde jedoch stets tiefer roth, und kocht man sie nun 1 Mal auf, so wird durch Salzsäure der von der Faulbaumrinde dunkler, stärker, flockig und leicht klar abfiltrirbar gefällt, während der von der Rhabarber durch die Salzsäure einen mehr gelben und pulverigen Niederschlag gibt, welcher beim Filtriren durch Papier die Poren desselben leicht verstopft und ein stets trübes Filtrat durchlässt. Wird in beiden Fällen der durch Salzsäure erzeugte Niederschlag ausgewaschen, in siedendem Alkohol aufgelöst, die Lösung mit Bleizucker ausgefällt und noch heiss filtrirt, so färbt sich das Filtrat von der Faulbaumrinde durch viele Kalilauge tief blutroth, dagegen nur weinroth, wenn bloss Rhabarber vorhanden war, vorausgesetzt, dass beide Auszüge dazu unter gleichen Umständen und mit gleich vieler Substanz gemacht worden waren. Diese Differenzen, denen man auch noch den Geschmack zulegen kann, gewähren immer ein gutes Urtheil.

Unzweifelhaft können Auszüge von der Faulbaumrinde und von der Rhabarber aber nur dadurch constatirt werden, dass man daraus die Säure isolirt und diese prüft, ob sie Frangulinsäure oder Chrysophansäure ist.

Rhamnus cathartica, *infectoria* etc. Im letzten Jahresberichte S. 127 und 128 habe ich die Resultate der neuesten Forschungen über die Farbstoffe in den Früchten verschiedener Rhamnus-Arten von Stein und von Schützenberger mitgetheilt, welche zu der Annahme berechtigten, dass sie in allen derselben, so weit sie medicinische oder technische Anwendung gefunden haben, also auch in den noch nicht sicher mit ihrem Ursprung identificirten „persischen Gelbbeeren“ einerlei Körper sind, der ein Glucosid ist und für welchen Stein den zweckmässigen Namen von Fleury

Rhamnin beibehielt, und dass somit Gellatly's Rhamnetin, Lefort's Rhamnegin, Kane's Chrysorhamnin und Gellatly's Xanthorhamnin denselben Farbstoff in ungleichen Reinheitszuständen betreffen, so dass nur Kane's Xanthorhamnin ihm ein anderer Körper zu seyn schien, während Schützenberger auch noch das Rhamnegin von Lefort als davon verschieden annahm und davon eine isomerische Modification aufstellte, die Lefort's Rhamnin seyn sollte.

Aus den Resultaten einer neuen Reihe von Versuchen glaubt Stein (Journ. für pract. Chemie CVI, 1—9) nun folgern zu können, dass nicht allein seine aufgestellte Ansicht völlig richtig, sondern dass auch Lefort's und Schützenberger's Rhamnegin kein von seinem Rhamnin verschiedener Körper sey, während er über die von Schützenberger angeblich erkannte isomerische Modification des Rhamnegin's noch kein Urtheil gewinnen konnte, und sich auch dieses Mal über das wahrscheinlich verschiedene Xanthorhamnin von Kane gar nicht äussert.

Stein fand es sehr schwer, das Rhamnin von fremden beigemengten Stoffen, namentlich durch Behandeln mit Chlorkohlenstoff und Benzin von Fett völlig befreit zu erhalten, und sucht er gerade darin die Ursache, wie seine Vorgänger so viele ungleich reine Präparate als verschiedene Körper aufstellen und characterisiren konnten, deren Entwirrung eine so schwierig zu lösende Zeitfrage geworden ist.

Wie schon aus der vorigjährigen Abhandlung referirt wurde, so glaubte Stein in dem Rhamnin ein mit dem *Quercitrin* (Jahresb. für 1864 S. 9) $= C^{66}H^{60}O^{34}$ isomerisches Glucosid erkannt zu haben, welches sich durch den Einfluss eines in den Rhamnusfrüchten natürlich vorkommenden Fermentstoffs und durch verdünnte Mineralsäuren in *Rhamnetin* und in einen gummiähnlichen Körper spalte. Diesen Gegenstand hat er jetzt insbesondere weiter verfolgt mit Resultaten, die wohl zu der Annahme berechtigen, dass das Rhamnetin wahres *Quercetin* $= C^{54}H^{36}O^{24}$ betrifft und dass dasselbe in dem Rhamnin mit mehr als mit 1 Atom von dem Atomcomplex $= C^{6}H^{10}O^{4}$ combinirt ist, wodurch sich das Rhamnin als vom Quercitrin bestimmt verschieden und als nicht damit isomerisch herausstellt, aber Stein wagt noch nicht, eine bestimmte Zusammensetzungsformel dafür zu berechnen.

Das Rhamnin würde daher ein Polyglucosid seyn und in die Reihe der *Mannide* (Jahresb. für 1867 S. 295) gehören, wofür aber Stein den viel weniger Verwechselungen unterworfenen Namen *Dulcoside* vorschlägt.

Dieses Resultat ist interessant und erklärt, wie Bolley (Jahresb. für 1860 S. 71) in den Früchten von Rhamnus infectoria wahres Quercetin auffinden konnte. Während somit der Name Rhamnin für das den Rhamnusfrüchten eigenthümliche Glucosid oder Dulcosid beibehalten bleiben muss, fällt der Name Rhamnetin für das Spaltungsproduct davon weg, um dieses von nun an

Quercetin zu nennen. Dasselbe ist vorzugsweise neben dem anderen Abspaltungsproduct und neben noch unverändertem Rhamnin in unreifen Rhamnusfrüchten enthalten, während das primitive Rhamnin in relativ um so grösserer Menge darin auftritt, wie dieselben reifer werden.

Dass das bisher angenommene Rhamnetin wahres Quercetin ist, hat Stein auch noch dadurch nachgewiesen, dass er es mit Kalihydrat zusammenschmolz, und dass er dabei sowohl Phloroglucin $= C^{12}H^{12}O^{6}$ wie auch Quercetinsäure $= C^{30}H^{20}O^{14}$ als weitere Verwandlungsproducte davon bekam, wie solches Hlasiwetz und Pfaundler (Jahresb. für 1864 S. 9) gefunden haben.

Das andere Abspaltungsproduct von dem Rhamnin betrifft offenbar nicht den süssschmeckenden *Isodulcit*, welchen Hlasiwetz und Pfaundler (am angef. O.) vom wahren Quercitrin neben dem Quercetin erhielten, sondern einen geschmacklosen oder fade schmeckenden gummiartigen Körper, welchen Stein

Rhamningummi nennt, und welcher, wie schon angeführt, aus Rhamnin natürlich erzeugt und mit einer entsprechenden Menge von Quercetin begleitet vorzugsweise in den unreifen Rhamnusfrüchten enthalten ist, aber auch künstlich aus dem Rhamnin durch Säuren abgeschieden werden kann. Dieses Rhamningummi bildet eine amorphe, geschmacklose, gelblich gefärbte, in Wasser und wasserhaltigem Alkohol lösliche, in absolutem Alkohol und in Aether unlösliche Masse, deren Lösung weder durch Bleizucker noch durch Bleiessig gefällt wird, und welche sich bei +100° unter Entwickelung des Geruchs nach Caramel braun färbt und dabei einen bitteren Geschmack bekommt.

Da Schützenberger bei der Spaltung des Rhamnins einen sehr süss schmeckenden Körper erhielt, so will es fast scheinen, wie wenn er selber dabei in 2 Modificationen, einer geschmacklosen und einer süss schmeckenden, auftreten könne, oder wie wenn das Quercetin in dem Rhamnin zwei verschiedene Atomcomplexe und davon bald den einen und bald den anderen als Paarling zu binden im Stande wäre, worüber aber weitere Versuche natürlich noch eine sichere Aufklärung geben müssen.

Ist nun auch das Rhamnin theils unverändert und theils in Quercetin und Rhamningummi gespalten in den Früchten von Rhamnus cathartica etc. der Farbstoff und möglicherweise zugleich auch der wirksame Bestandtheil, so enthält dafür die Rinde von Rhamnus Frangula einen davon wesentlich verschiedenen Körper, wie solches der vorhergehende Artikel ausweist.

Euphorbiaceae. Euphorbiaceen.

Buxus sempervirens. In dem Artikel „Cissampelos Pareira" habe ich S. 93 bereits mitgetheilt, dass das in dem Buchsbaum existirende

Buxin nicht bloss von Walz (Jahresb. für 1860 S. 75) als mit dem Bibirin (S. 43) identisch befunden worden ist, sondern

dass auch Flückiger diese Identität bestätigt und dabei auch nachgewiesen hat, dass Buxin, Bibirin, Pelosin und Paricin nur einerlei Base betreffen, für die aber der Priorität wegen der Name Buxin aufrecht erhalten werden muss.

Inzwischen wird in dem „N. Jahrbuche der Pharmacie XXXI, 326" aus den „Ann. univ. di Medicina Milano 1869 S. 408" mitgetheilt, dass Pavia in dem Buxbaum noch eine zweite weniger bitter schmeckende organische Base entdeckt und

Parabuxin genannt habe, die aber hier nicht weiter abgehandelt wird, und dass die auf Pavia's Veranlassung von Mazzolini, Tibaldi, Buzzoni etc. angestellten zahlreichen pharmacologischen Versuche zu dem Resultat geführt hätten, dass

Buxinum sulphuricum ein sehr beachtenswerthes Surrogat für schwefelsaures Chinin gewähre. Von dem Bibirin (Bebeerin), welches nach Flückiger nun mit dem Buxin identisch erscheint, ist bekanntlich (Jahresb. für 1843 S. 103 und für 1851 II, 82) schon lange ein solcher Gebrauch gemacht worden.

Croton Pseudochina. Die wahre *Copalchirinde* ist von Mauch (Wittstein's Vierteljahresschrift XVIII, 161—174) pharmacognostisch beschrieben und chemisch untersucht worden. Nachdem er die Resultate seiner Vorgänger Mercadieu, Brandes und Howard (Jahresb. für 1855 S. 60) vorgeführt, bemerkt er, dass die von ihm zu dieser Untersuchung aus 5 verschiedenen Quellen bezogene Rinde nicht weniger als 20 Procent fremder Rinden, hauptsächlich *China Tecamez* und *China nova surinamensis* beigemengt enthalten habe, und er glaubt, dass Howard ein solches Rindengemisch in Händen gehabt und nicht ausgelesen hätte, worin er eine krystallisirbare Base fand (Jahresb. für 1855 S. 60), welche er für Chinin zu halten geneigt war. Darin kann Mauch sehr wohl Recht haben, aber dann hat sich sicher auch eine echte China darunter befunden, da die beiden erwähnten Rinden falsche Chinarinden sind, welche kein Chinin enthalten, es müsste sonst nicht Chinin, sondern wohl noch eine andere krystallisirbare Base gewesen seyn.

Die echte Copalchirinde beschreibt Mauch nun folgendermaassen: Sie bildet, je nachdem sie von jüngeren oder älteren Zweigen herrührt, bis 4 Zoll lange, etwa federkieldicke, gerollte, oder 1 bis $1^1/_4$ Fuss lange, bis 1 Zoll breite, ungebogene und meist geschlossene Stücke. Die Oberfläche ist eine aschgraue, weisslich oder zuweilen gelblich gefleckte Korkschicht, die jedoch leicht abspringt und daher häufig fehlt. Die ziemlich tiefen Längsfurchen und die zahlreichen, kurzen und eigenthümlichen Querrunzeln sind für diese Rinde sehr characteristisch. Der Bast ist faserig und rothbraun, auf der Innenseite schmutzig braunroth, mit eigenthümlichen schwärzlichen Punkten gefleckt, welche oft sparsam zerstreut, zuweilen sehr dicht beisammen stehen und der Rinde ein eigenthümliches Ansehen verleihen. Geruch und Geschmack sind der Cascarille ähnlich, der erstere ist jedoch schwächer

und der letztere bitterer. Der Bruch erscheint schwach, faserig, feinkörnig, matt.

Bei der chemischen Untersuchung konnte Mauch in dieser Rinde keine organische Base erkennen, aber die folgenden Bestandtheile nach Procenten:

Copalchin	1,52 bis 2,0
In Alkohol lösliches Harz	3,27
In Aether lösliches Harz	4,14
Aetherisches Oel	0,15
Proteinsubstanz	3,50

und ausserdem Oxalsäure. Das

Copalchin scheint noch nicht in reinem Zustande erhalten zu seyn, aber den Bitterstoff dieser Rinde einzuschliessen. Es war eine gelbliche, sehr bitter schmeckende, gummiharzige, spröde und hygroscopische Masse, die sich in Wasser wenig, in Aether nur theilweise, aber in Alkohol und Chloroform leicht auflöste. Die Lösung in Alkohol wurde durch Gerbsäure gefällt. Verdünnte Schwefelsäure bewirkte keine Spaltung in Zucker etc. Concentrirte Schwefelsäure löste den Bitterstoff mit dunkelrother Farbe auf. Es zeigte sich kein Gehalt an Stickstoff darin, aber weiter ist er noch nicht studirt worden.

Das in *Alkohol lösliche Harz* war braun und brüchig und lieferte beim Schmelzen mit 4 Theilen Kalihydrat sowohl *Protocatechusäure* als auch Phloroglucin als Zersetzungsproducte.

Das in *Aether lösliche Harz* löste sich nur wenig in Ammoniakliquor, dagegen leicht in Kalilauge und wurde durch Salzsäure daraus wieder gefällt.

Das *ätherische Oel* war hellgelb, roch aromatisch, begann bei +168° zu sieden und der Siedepunkt stieg dann allmälig auf +210°; der constanteste Siedepunkt fiel zwischen +205 und 210°, und der dabei übergehende Theil des Oels hatte 0,923 specif. Gewicht und wurde nach der Formel $C^{24}H^{24}O^{4}$ zusammengesetzt gefunden. Er war gelblich, reagirte schwach sauer, zeigte keine Eigenschaften eines Aldehyds, verwandelte sich aber beim Erwärmen mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol in eine krystallinische Masse und glaubt Mauch daher, dass das Oel ein Gemisch von einer Säure und einem flüssigen Kohlenwasserstoff sey.

In einer dieser Abhandlung angefügten Notiz bemerkt Mauch, dass der Apotheker Mendes in San Salvador (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4. Ser. VIII, 296) die Copalchirinde analysirt und darin 2 organische Basen, ein *Copalchin* und ein *Copalchodin* entdeckt zu haben angebe, ohne dieselben weiter abzuhandeln, dass er aber Grund hätte, die Richtigkeit dieser Angaben noch zu bezweifeln.

Curcas purgans (Jatropha Curcas). Mit dem fetten Oel aus den Samenkernen dieser Euphorbiacee, den sogenannten *Pulguera-Nüssen* (Jahresb. für 1860 S. 72), hat Silva (Compt. rend. LXVII, 1261) verschiedene Versuche angestellt und dabei Resultate erhalten, welche diesem Oel eine ganz eigenthümliche Bedeutung vindiciren. Das rohe Oel gab bei der Elementar-Analyse

Kohlenstoff	77,00
Wasserstoff	12,75
Stickstoff	6,10
Sauerstoff	4,15

und muss daher einen stickstoffhaltigen Körper enthalten, der vielleicht Ammoniak ist, welches bei einer Destillation des Oels mit Kalihydrat auftritt, und welches vielleicht als Ammoniumoxyd, wie es fast scheinen will, in dem Oel wenigstens theilweise mit einer der darin vorkommenden fetten Säuren zu einem Fettsäure-Aether verbunden seyn kann. Von den darin vorkommenden fetten Säuren hat bekanntlich Bouis (Jahresb. für 1854 S. 58) eine, die krystallisirbare

Isocetinsäure $= \dot{H} + C^{30}H^{58}O^{3}$ als eigenthümlich characterisirt, welche nach ihm neben gewöhnlicher Elainsäure darin vorkommen soll, und zwar beide, wie bei gewöhnlichen Fetten, mit Lipyloxyd verbunden.

Diesen fetten Säuren hat Silva keine Aufmerksamkeit geschenkt, aber er hat das Oel mit Kalilauge verseift und die Seife dann destillirt, wobei er ausser dem erwähnten Ammoniak ein flüssiges Gemisch von verschiedenartigen Körpern erhielt, was er einer fractionirten Rectification unterwarf, bei der zwischen +178 und 180° ein Antheil davon überdestillirte, der alle Eigenschaften des

Capryl-Alkohols $= C^{16}H^{36}O^{2}$ besass, welchen einatomigen Alkohol bekanntlich Bouis (Jahresb. für 1858 S. 184) durch Destillation von ricinölsaurem Kali erhalten hat, der dann zwar von Städeler in Abrede gestellt, aber gleich darauf von Dachauer reclamirt wurde (vrgl. S. 86 dieses Berichts).

Derselbe war eine angenehm aromatisch riechende, brennbare, in Wasser nicht, aber in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit, woraus Natrium Wasserstoff entwickelte, und welche dabei diesem Natrium das Ansehen von polirtem Silber gab.

Die übrigen Gemengtheile hat Silva noch nicht geprüft, sowie auch nicht untersucht, ob sich unter den Verseifungsproducten auch Glycerin befand, wie wohl wahrscheinlich.

Es entsteht also nun die Frage, ob der Capryl-Alkohol dabei in ähnlicher Art aus einer der fetten Säuren des Oels erzeugt wurde, wie aus der Ricinölsäure, oder ob er, wie viel wahrscheinlicher, in Gestalt von Capryloxyd $= C^{16}H^{34}O$ mit einer fetten Säure (möglicherweise selbst mit Caprylsäure $= C^{16}H^{30}O^{3}$) als ein Capryläther in dem Oel vorkommt. — Eine weitere Untersuchung des fetten Oels der Pulgueranüsse lässt somit sehr interessante Resultate erwarten.

Aurantieae. Aurantieen.

Citrus Aurantium. Unter der Leitung von Prof. Bunsen haben Thorpe, Gütschow und Knopf (Annal. der Chemie und Pharmac. CXLXIX, 163) die unorganischen Bestandtheile der Wur-

zel, des Stamms, der Zweige und der Früchte von einem kranken *Orangenbaum* analysirt.

Bunsen hatte nämlich in den Sommerferien 1867 die Balearen besucht und die grossen Verwüstungen beobachtet, welche in den letzten Jahren eine gewisse Krankheit an den Orangenbäumen in den Plantagen sowohl auf den genannten spanischen Inseln als auch auf der Südostküste von Spanien anrichtet, die bis zum Jahr 1868 die Pflanzungen selbst völlig zerstören zu wollen schien, was der dortigen Bevölkerung ihre Existenz bedrohte und daher grosse Sorge bereitete. Die betreffende Krankheit soll sich zuerst in Valencia gezeigt und 1867 von da über jene Inseln verbreitet haben. Dieselbe wird zuerst an den Blättern bemerkt, welche gelb werden und dann bald abfallen, worauf die Wurzeln einen höchst unangenehmen Geruch bekommen und die Bäume wenige Tage nach dem Auftreten dieser Symptome der Krankheit abstirbt. Der Ursprung dieser merkwürdigen Krankheit hat nicht enträthselt werden können und alle Heilungsversuche sind erfolglos geblieben. Seit 1868 hat diese Krankheit abgenommen und scheint somit allmälig wieder verschwinden zu wollen. Von einem solchen erkrankten und abgestorbenen Orangenbaum hatte Bunsen die oben erwähnten 4 Theile mitgebracht, um die unorganischen Bestandtheile darin ermitteln zu lassen.

Die Wurzel gab 1,375 und der Stamm 3,265 Procent Asche. Von den Zweigen und den Früchten ist der Aschegehalt nicht bestimmt worden. Die Resultate der 4 Aschen-Analysen stelle ich hier übersichtlich zusammen:

	Wurzel	Stamm	Zweige	Frucht
Kali	6,74	10,79	3,49	51,64
Natron	6,50	3,22	0,75	1,45
Kalkerde	61,82	70,67	82,49	23,50
Talkerde	7,70	5,92	4,31	4,41
Eisenoxyd	1,23	—	0,51	0,14
Chlor	0,90	3,48	0,09	2,19
Phosphorsäure	1,57	2,66	4,83	12,07
Schwefelsaurer Kalk	0,14	—	—	0,73
Kieselsäure	8,74	—	3,13	0,52
Schwefelsäure	4,66	3,26	0,40	3,35
	100	100	100	100

Zur Vergleichung dieser Aschen mit denen von der Wurzel, dem Stamm, der Blätter, Frucht und Samen von auf St. Michael gewachsenen völlig gesunden Orangenbäumen, schliesst Thorpe die Analysen der Aschen von den letzteren daran, welche Rowney und How damit ausgeführt haben, mit Hinzufügung der Analyse von der Asche der Frucht von Richardson.

Die Wurzel gab 4,48 Procent, der Stamm 2,74 Procent, die Blätter 13,73 Procent, die Frucht 3,94 Procent und der Same 3,3 Procent Asche. Richardson hat den Gehalt an Asche in der Frucht nicht bestimmt. Die Resultate sind nun:

	Wurzel	Stamm	Blätter	Frucht	Frucht	Same
Kali	15,43	11,69	16,51	36,42	38,72	40,28
Natron	4,52	3,07	1,68	11,42	7,64	0,92
Kalkerde	49,89	55,13	56,83	24,52	22,99	18,97
Talkerde	6,91	6,34	5,72	8,06	6,55	8,74
Eisenoxyd	1,02	0,57	0,52	0,46	1,74	0,80
Chlornatrium	1,18	0,25	6,66	3,87	Spur	0,82
Phosphorsäure	13,47	17,09	3,27	11,07	14,17	23,24
Schwefelsäure	5,78	4,64	4,43	3,74	2,95	5,10
Kieselsäure	1,75	1,22	4,83	0,44	5,24	1,13
	100	100	100	100	100	100

Das zweite Resultat von der Frucht gehört Richardson allein an. — Bei einer Vergleichung ergibt sich leicht eine grosse Verschiedenheit, namentlich im Gehalt an Kalk und an Phosphorsäure. Es ist jedoch schwer zu sagen, in welcher Beziehung diese Differenzen zu der Krankheit stehen. Thorpe ist der Ansicht, dass man durch übermässiges Düngen die Bäume zu einer unnatürlichen Fruchtbildung treibe, und dass darin wahrscheinlich die Ursache der Krankheit gesucht werden müsse.

Juglandeae. Juglandeen.

Juglans regia. Bekanntlich hat Bernays (Jahresb. f. 1845 S. 59) nachgewiesen, dass die äussere grüne fleischige Fruchtschale der sogenannten Wallnüsse keine Gerbsäure enthält, welche Wackenroder und Braconnot so reichlich darin gefunden haben wollten, und dass von allen Theilen der Wallnüsse nur die Samendecke eine erkennbare Menge von einer Gerbsäure besitzen, welche jedoch seit der Zeit niemals specieller untersucht worden ist. Jetzt hat nun Phipson (Zeitschrift für Chemie N. F. V, 668) einige Versuche mit dieser Gerbsäure angestellt. Er nennt sie

Nucitanninsäure und *Nucitannin.* Dieselbe ist in der Samendecke von Gallussäure und Ellagsäure begleitet, welche die Reindarstellung der Nucitanninsäure sehr erschweren. Diese Gerbsäure ist in Wasser und in Alkohol löslich und die Lösungen werden durch Bleiessig gefällt. Sie ist ein Glucosid und wird beim Behandeln mit verdünnten Säuren gespalten in Zucker und in einen rothen Körper, den Phipson

Rothsäure nennt. Dieselbe ist braunroth gefärbt, amorph, in Wasser nicht löslich, aber leicht in Alkohol, ist nach der Formel $C^{28}H^{24}O^{14}$ zusammengesetzt, hat saure Eigenschaften und bildet mit Bleizucker einen olivenfarbigen, in kalter Essigsäure unlöslichen Niederschlag $=\dot{P}b+C^{28}H^{24}O^{14}$, und mit Kalksalzen einen amorphen bräunlichen Niederschlag $=\dot{C}a+C^{56}H^{48}O^{28}$. Mit Alkalien gibt sie in Wasser leicht lösliche Verbindungen und löst sich daher leicht darin auf.

Cassuvieae. Cassuvieen.

Pistacia Lentiscus. Bei Gelegenheit seiner Untersuchung des Copals, worüber ich nachher bei diesem referiren werde, hat Wiesner auch die Oberfläche der Mastixkörner genauer betrachtet und gefunden, dass sie ähnliche, aber kleinere Bildungen darbietet, wie der Copal von Gabon, und ist auch an derselben häufig eine facettenförmige Anordnung der Sprunglinien erkennbar. Die kleinen mikroscopischen Facetten besitzen die Eigenschaft sich abzublättern, und dadurch entsteht die mehlige Bestäubung, mit der sich bekanntlich die Mastixkörner allmälig überdecken, und die man demnach bisher irrig von einem Aneinanderreiben der Körner abgeleitet hat.

Amyrideae. Amyrideen.

Balsamodendron Ehrenbergianum. Eine neue Verfälschung der *Myrrhe* ist vom Apoth. Strotkamp in Aplerbeck beobachtet worden, und hat Derselbe auch bereits schon für seine Collegen eine warnende Anzeige darüber in der „Pharmac. Zeitung vom 4. Septbr. d. J. S. 432“ gemacht. Die fremden Stücke, welche Derselbe in nicht unbedeutender Menge aus der von ihm aus dem Handel bezogenen Myrrhe ausgesucht und mir zur Bestimmung zugesandt hatte, erkannte ich als das auch zu technischen Zwecken nur beschränkt brauchbare und daher sehr wenig beachtete Gummi, welches ich in meinem Lehrbuche der Pharmacognosie 5. Aufl. S. 664 mit dem Namen *brasilianisches Gummi* aufgeführt habe, wenigstens habe ich unter diesem Namen ein Gummi, welches damit übereinstimmt. Es scheint jedoch weder das *Gomme d'Acayou* von der Switenia Mahagoni noch das *Gomme Acayou* von Anacardium occidentale zu seyn, sondern vielmehr das *Gummi Gonake*, welches Soubeiran (Jahresb. für 1857 S. 77) von der Acacia Adansonii ableitet.

Diese Verfälschung ist wohl eben so neu wie wegen der Aehnlichkeit in äusserem Ansehen mit einer hellrothbraunen Myrrhe sehr sinnreich, und man hat sie sonderbar genug durch Zerschlagen der grösseren Stücke viel mehr auffällig gemacht als verdeckt, dadurch dass die Bruchstücke nun scharfkantig, hell bräunlichroth, glasartig und völlig durchsichtig sind, wiewohl sie auf den Bruchflächen der Myrrhe ähnlich körnig und mattglänzend erscheinen. Zwar ist die Myrrhe schon häufig genug mit Gummiarten verfälscht worden, aber man hatte dann andere allgemein verbreitete Sorten dazu gewählt und die Stücke davon durch Ueberziehen mit Myrrhenharz etc. mittelst Myrrhentinctur zu verdecken gesucht, wogegen hier ein wenig bekanntes Gummi zur Verfälschung benutzt worden ist, was man nicht einmal mit Myrrhenharz etc. überzogen hatte, und welches ausser Arabin und Bassorin auch einen Bitterstoff enthält, in Folge dessen es einen bitteren Geschmack besitzt, und Alkohol keinen sichtbar lösenden Einfluss

darauf ausübt, während Wasser das Arabin daraus auflöst und das Bassorin gallertartig zurücklässt. Einen kaum bemerkbaren Geruch haben die Gummistücke von der Myrrhe annectirt, welcher sie beigemengt waren.

Wie man eine Verfälschung der Myrrhe mit Bdelliun erkennen kann, wird sich aus der Beschreibung des letzteren in folgendem Artikel leicht ermässigen lassen.

Balsamodendrum africanum. Ueber das *Bdellium* sind von Flückiger (Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1869 S. 57—60 und Archiv der Pharmac. CLXXXVIII, 247) einmal wieder neue Mittheilungen gemacht worden. Dieses Gummiharz hat zwar seine frühere medicinische Bedeutung schon lange in der Art verloren, dass die Aufnahme desselben in den Codex medicamentarius von 1866 kaum dazu beitragen wird, den Gebrauch wieder zu verallgemeinern, aber weil man es gewöhnlich dem naturellen westafrikanischen Gummi oder Senegalgummi (s. weiter unten den Artikel „Acacia Vereck") mehr oder weniger beigemengt findet (man kann auch wohl noch hinzufügen: weil es der Myrrhe mehr oder weniger substituirt wird), so hat die Kenntniss desselben doch hinreichendes Interesse.

Der dasselbe liefernde Strauch oder Bäumchen wächst in Südarabien, Abyssinien, Mozambique und durch das ganze tropische Afrika bis Senegambien, und treten nach Baillon (Adansonia VII, 74) alljährlich in eignen Parenchymschichten seines Bastes reichliche Mengen von dem Bdellium auf, die von Zeit zu Zeit durch Abblätterung der in Periderma verwandelten Rinde hervorkommen.

Das Bdellium wird nicht mehr eigends für die Ausfuhr gewonnen, sondern alles, was man davon noch von den Bäumen sammelt und nach dem Abfallen von der Erde aufliest, wird dem westafrikanischen Gummi beigemischt, daraus nach der Ankunft in Bordeaux ausgelesen und wohl nur noch an Französische Pharmaceuten abgesetzt, die es zu Emplastrum Hydragyri etc. verwenden. Das so ausgelesene Bdellium hatte die Firma A. Doris et C. auf der Pariser Ausstellung von 1866 ausgestellt, und bekam Flückiger davon eine ausgezeichnete Portion, die er folgendermaassen beschreibt:

Es bildet theils kugelige oder birnförmige, bis über 4 Centimeter lange Stücke und theils zusammengeflossene Massen, deren matt grauliche oder hell bräunlichgelbe Oberfläche ein feines Netz von zarten Risschen trägt oder etwas rauhwarzig ist. Die reinsten Stücke sind durchscheinend. Der mehr flache als muschelige Bruch kann mit dem von Feuersteinen verglichen werden. Einige Stücke sind auch concentrisch geschichtet, von körnigem Gefüge und nicht durchscheinend. Es besitzt nur einen sehr schwachen Geruch, der etwas an Gummi ammoniacum und noch mehr an Lactucarium erinnert, und beim Zerreiben und Erwärmen nicht viel stärker wird. Um die dadurch sich kundgebende geringe Menge von flüchtigem

Oel abzudestilliren, reichte Flückiger's Vorrath nicht aus. Der Geschmack ist schwach bitter, aber nicht scharf. Es gibt ein beinahe rein weisses Pulver und dieses wiederum mit Wasser eine Emulsion, wird aber weder durch starke Salpetersäure noch durch Kali bemerkenswerth gefärbt. Gröbliches Pulver backt bei +100° etwas zusammen und verliert dabei 4,9 Proc. Wasser.

Aether löst daraus 68,8 und siedender absoluter Alkohol 70,3 Proc. Harz auf; die schwach gelblichen Lösungen reagiren sauer und werden durch eine Lösung von Bleizucker in Alkohol stark gefällt. Beim Verdunsten lassen die Lösungen eine spröde hellgelbliche Harzmasse zurück, die sich in Schwefelkohlenstoff, aber nicht in Kalilauge auflöst. Der mit Aether und Alkohol erschöpfte Rückstand löst sich, wenn man reine Stücke angewandt hatte, in Wasser zu einem schwach sauren Schleim fast vollständig auf, der durch Bleizucker nicht gefällt wird. Der Schleim wird ferner durch Bleiessig, oxalsaures Ammoniak und absolutem Alkohol reichlich, aber nicht durch Eisenchlorid, Borax und kieselsaures Kali gefällt. Das Gummi darin ist also von dem ost- und westafrikanischen Gummi verschieden. Erhitzt man das Bdellium mit Kalihydrat, so gibt es ein wenig Ammoniak ab.

Nach diesen Verhältnissen schliesst Flückiger, dass Johnston bei seiner Untersuchung das richtige afrikanische Bdellium in Händen gehabt habe, weil die Beschreibung desselben ganz seiner authentischen Probe entspreche. Johnston (Jahresb. f. 1842 S. 350 und Annal. der Chemie und Pharmac. XLIV, 338) fand das Harz daraus nach der Formel $C^{40}H^{62}O^{5}$ zusammengesetzt, aber Flückiger hat davon ein Bleisalz dargestellt und durch Kraushaar analysiren lassen mit Resultaten, welche für das Harz die Formel $C^{40}H^{60}O^{6}$ ergeben. Dieselbe Formel, nämlich $C^{40}H^{62}O^{5}$, bekam Johnston auch für das Harz vom Sandarak (am letzt angef. O. S. 330), aber nicht auch, wie Flückiger hinzufügt, für das Harz vom Olibanum und Euphorbium (am angef. O. S. 332 u. 338), denn für das erstere berechnet er die Formel $C^{40}H^{64}O^{6}$ und für das letztere $C^{40}H^{62}O^{6}$. Vielleicht bedürfen aber beide ebenfalls wohl einer Berichtigung.

Dagegen glaubt Flückiger entschieden annehmen zu müssen, dass Pelletier zu seiner Analyse, bei welcher derselbe 59 Proc. Harz, 9,2 Proc. Arabin, 30,6 Proc. Bassorin und 1,2 Proc. ätherisches Oel etc. bekam, nicht das richtige afrikanische Bdellium vor sich gehabt haben könne, weil das erhaltene Harz zwischen +50 und +60° schmolz, während das aus der neuen authentischen Probe selbst noch nicht bei +100° dünnflüssig war. (Auch wird gewöhnlich angegeben, dass sich das afrikanische Bdellium ganz in Kalilauge löse, was nach der von Flückiger gefundenen Unlöslichkeit des Harzes daraus in derselben nicht möglich erscheint.) Ob nun Pelletier das von

Balsamodendron Mukul abstammende *indische Bdellium* oder ein anderes Gummiharz untersuchte, wagt Flückiger noch nicht zu entscheiden. Die Pharmacopoea of India hat davon 2 Arten

unter dem Namen *Gugul* und *Mukul* aufgenommen und beschrieben, und bekam Flückiger von dem Redacteur dieser Pharmacopoe Dr. Waring eine, von einem dortigen Bazar entnommene Probe von dem ersteren Gugul, welche dunkelrothbraun gefärbt war, etwas bitter und scharf schmeckte, und welche schon in der Hand erweichte. Schon hiernach glaubt Flückiger die Angaben von Baillon in Frage stellen zu dürfen, weil derselbe zwischen dem afrikanischen und indischen Bdellium nur eine stufenweise Verschiedenheit erblickte, aber er will versuchen, von dem indischen Bdellium mehr zu erlangen, um damit den Gegenstand weiter zu verfolgen.

Schliesslich ist Flückiger der Ansicht dass, wenn die Myrrhe wirklich mit Bdellium verfälscht werde, dazu wohl nur das afrikanische Bdellium angewandt werden dürfte, und dass man dieses nach seiner Beschreibung sehr leicht von der Myrrhe unterscheiden könne.

Böhnke-Reich (Archiv der Pharmacie CLXXXVIII, 252) sucht die Entstehung und Bedeutung des Worts Bdellium aufzuklären, worauf ich hier hinweise.

Bursera acuminata. Durch Herbruger in Panama ist dem nordamerikanischen Apothekerverein ausser einigen anderen, in Südamerika gebräuchlichen harzigen Producten des Pflanzenreichs auch eine Probe von der bei uns sehr allgemein in Vergessenheit gerathenen

Caranna s. Resina Carannae zugegangen und hat Maisch (Americ. Journ. of Pharmac. 3. Ser. XVII, 230) dadurch Veranlassung genommen, nicht allein diese neue Probe davon zu beschreiben, sondern auch alle früheren Angaben darüber aphoristisch abzuhandeln, und er glaubt auf Grund seiner kritischen Beurtheilung derselben annehmen zu dürfen, einerseits dass über den wahren Ursprung dieser Drogue noch keine sichere Entscheidung getroffen werden könne, hofft aber, dass Herbruger ihn wohl einmal unzweifelhaft nachweisen werde, und andererseits dass von den bisherigen Autoren verschiedene, in Central- und Südamerika gemeinschaftlich „Caranna" genannte Substanzen beschrieben worden seyen. Die eingesandte Probe nennt Herbruger

Caranna hedionda und erklärt sie derselbe für ein in Panama häufig gebrauchtes Gummiharz, welche Bedeutung dieselbe aber nach der folgenden Beschreibung von Maisch nicht zu haben scheint:

Es befand sich in einer dünnen Calebasse (Can), hatte die Consistenz eines weichen Pechs, war aber weniger zähe, an der Oberfläche schwärzlich braungrün, im Innern schmutzig graubraun (Fawn) mit einem Stich ins Grüne und untermischt mit Streifen und Flecken von einer pulverig und braunroth aussehenden Substanz, an der Luft rasch dunkler und dabei zuerst leberfarbig, dann dunkelbraungrün werdend. Im Innern ist die Masse völlig undurchsichtig, aber an der Luft wird dieselbe zugleich mit ihrer

Farbenveränderung in dünnen Schichten durchsichtig, welche dann, wenn nahezu oder völlig trocken geworden, braunroth und röthlich erscheinen. Diese Harzmasse riecht anfänglich etwas nach Gummi ammoniacum, aber dann gleich der Myrrhe in hohem Grade ähnlich, wiewohl etwas kräftiger, auch ist ihr Geschmack der Myrrhe ähnlich, aber viel gewürzhafter und weniger bitter. Beim Kauen zeigt sie ein Knistern zwischen den Zähnen, was von einer eingemischten erdigen Substanz herrührt, die man in durchsichtigen Splittern auch unter einem Mikroscop erkennen kann.

Alkohol löst 25 Procent davon auf und die rückständigen 25 Procent sind ein Gemisch von kleinen Rindenschnitzeln, Bruchstücken von Blättern und Klümpchen einer rothbraunen erdigen Substanz, welche sich nicht durch Glühen verändert und viel Eisen enthält, und von einer feinen schwarzbraunen Erde. (Hiernach enthält die Harzmasse kein Gummi und ist sie daher selbst kein Gummiharz).

Die dabei erhaltene Lösung in Alkohol ist gelblichbraun und viel dunkler wie Myrrhentinctur, riecht eigenthümlich, reagirt sauer und färbt sich roth, wenn man sie nahe bis zur Farblosigkeit mit Alkohol verdünnt und dann mit Salpetersäure versetzt. Durch Wasser wird sie milchweiss getrübt und setzt man nun Salpetersäure dazu, so färbt sie sich sehr dauerhaft rosaroth. Gegen Salpetersäure verhält sie sich somit sehr ähnlich, wie Myrrhe. Beim Verdunsten hinterlässt die Lösung in Alkohol eine rothbraune, völlig durchsichtige, leicht schmelzbare, harzige Masse, welche an der Luft leicht hart und brüchig wird, und welche sich leicht und völlig in Alkohol, Aether, Chloroform und Terpenthinöl, aber in kaustischen Alkalien nur theilweise auflöst, in den fixen Alkalien jedoch mehr, wie in Ammoniakliquor.

Beim Verreiben dieser Caranna hedionda mit Wasser kann man nur eine unvollkommene Emulsion hervorbringen, aus der sich rasch alle harzige Materie wieder absetzt (eben weil sie offenbar kein Gummiharz ist).

Aus diesen Verhältnissen folgert Maisch einerseits, dass diese Caranna hedionda als das Product einer in Panama einheimischen Terebinthacee erscheine, welche noch zu erforschen sey, und anderseits, dass ihre Beschaffenheit mit allen für Caranna vorliegenden Beschreibungen nicht übereinstimme (welche demnach von lauter untergeschobenen Droguen gemacht zu seyn erscheinen, wenn wir die von Maisch characterisirte als die wahre und ursprüngliche Caranna anerkennen, Ref.).

Von der Bursera acuminata glaubt Maisch vielmehr den weiter unten unter dem Namen *Cativo de Mangle* aufgeführten Balsam ableiten zu können.

Caesalpineae. Caesalpineen.

Trachylobium mossambicense Kl. In diesem Baum hat J. Kirk (Pharmac. Journ. and Transact. 2. Ser. X, 654) während

seines Aufenthalts auf Zanzibar etc. die eigentliche Quelle des sogenannten

Zanzibar-Copals in 3 Arten nachzuweisen gute Gelegenheit gehabt. Der Baum wächst nicht auf der eigentlichen Insel Zanzibar, sondern an der dem südlichen Ende derselben gegenüber liegenden Küste *Dan Salam* von Mozambique bis fast nach Lamo, besonders zwischen Cap Delgado und Mombos. Er verlangt den Einfluss der See und findet sich daher nicht weit landeinwärts mehr oder stirbt ab, wenn man ihn dahin verpflanzt, sondern nur an den Ufern der Buchten des Meeres.

An diesem lebenden Baum, welchen die Eingebornen *M'ti Sandarusi* nennen, und den dicken Aesten fand Kirk nun durchsichtige Harzmassen, welche an beiden Theilen des Baums schon hart und spröde waren und beim Bewegen des Baums durch Wind etc. herabfallen. Diese Harzmassen werden gesammelt,

Sandarusi ya m'ti, d. h. *Copal vom Baum* oder *Baumcopal* genannt und reichlich nach Indien aber nicht nach Europa exportirt. Alle Stücke desselben waren aussen glatt und wie polirt, zeigten mithin nicht die Merkmale eines aus der Erde gegrabenen Copals (rauhe Oberfläche, Gänsehaut etc.), und in einigen Stücken waren auch Insecten eingeschlossen, woraus folgt, dass sie wohl als Balsam aus dem Baum hervorgekommen, aber dann rasch hart geworden waren. — Die zweite Copalsorte, welche dort

Chakazzi genannt wird, ist offenbar das Harz dieses Baums, welches nach dem Absterben desselben erst kurze, aber doch schon so lange Zeit in der Erde gelegen hat, um sich bis zu einem gewissen Grade zu mineralisiren und Eindrücke von Sand, Steinen und anderen Körpern in der Oberfläche anzunehmen. Man findet sie daher nur an den Wurzeln der Bäume oder doch in dem Erdboden, wo dieselben gewachsen waren, und dass sich diese Sorte auch weiter im Innern von Mozambique erzeugt, scheint Kirk nicht wahrscheinlich, aber sie wird gesammelt und für sich oder mit der dritten Sorte gemengt in den Handel gebracht. Diese dritte viel werthvollere Sorte oder der wahre

Sandarusi oder *Copal von Zanzibar* (die Anime der Engländer) ist jedenfalls ein Erzeugniss von untergegangenen Wäldern, indem keiner der gegenwärtig in einiger Entfernung von der Küste wachsenden Bäume ein solches Harz liefert (wie es scheint, wohl durch ungleich längeres Verweilen in der Erde viel weiter und bis zu dem Grade mineralisirt, worin wir es kennen, und worin wir es von dem neueren Chakazzi unterscheiden müssen). Diese dritte Sorte wird ausschliesslich an den alten Gestaden der Scheeren, welche hier die See in das Festland hinein 20 bis zu 40 engl. Meilen Länge bildet, dann ausgegraben, wenn Regengüsse den Boden erweicht haben. Die Erndte und Ausfuhr erreicht in 1 Jahr einen Umfang von 800000 Pfund. Diese Sorte wird etwa doppelt so hoch bezahlt wie die zweite.

Bei einer Vergleichung der zweiten (jüngeren) und dritten (älteren) Sorte von Copal erkannte Kirk eine solche physikalische

Aehnlichkeit, dass sie nach seiner Ansicht nur einerlei Ursprung (Trachylobium mossambicense) haben können.

Dagegen konnte Kirk an diesen beiden Copalsorten kein Attribut auffinden, wodurch sie sich selbst als von dem Trachylobium mossambicense herstammend ausweisen könnten und ist daher ihr Ursprung nur durch die von ihm an Ort und Stelle beobachteten natürlichen Verhältnisse festzustellen.

Guibourtia copallifera etc. Die auf der Oberfläche des *Copals* bekannten warzigen Erhabenheiten sind von Wiesner (Buchn. N. Repert. XVIII, 277) genau untersucht und beschrieben worden. Er hat sie nicht bloss bei den Copalen von Zanguebar und Angola sondern auch am Copal von Mozambique und Gabon, sowie selbst am Sandarac, Mastix und Pine Gum nachgewiesen, und da die Resultate auch zur Unterscheidung dieser Harzkörper anwendbar sind, so werde ich hier darüber referiren. Bei dem

Copal von Zanguebar haben die Wärzchen einen Durchmesser von 0,5 bis 4, meistens 1,5 Millimeter. Ihre Oberfläche ist schwach gewölbt und rauh. Unter einem Mikroscope bei 80facher Vergrösserung erkennt man, dass die ganze Oberfläche der Wärzchen theils von ziemlich regelmässig angeordneten, zu 4- bis 6-seitigen Facetten gruppirten Sprüngen durchzogen, theils mit kleineren Wärzchen bedeckt ist, welche eine Wiederholung der schon dem freien Auge kenntlichen Warzenbildung darbieten.

Copal von Angola ist aussen mit einer inneren rothen und einer äusseren fahlen erdigen Kruste überdeckt, die von Rissen durchsetzt ist, welche sich zu Facetten von 4 bis 12 Millimeter Dicke zusammensetzen. Unter dieser leicht abhebbaren Kruste liegen flache, mit ziemlich tiefgehenden Furchen umschriebene Wärzchen. Schon das freie Auge erkennt hier, dass häufig die Furchen mit zarten, facettenartig gruppirten Sprüngen durchzogen sind. Die Oberfläche der Wärzchen, welche eben ihrer Rinde entkleidet worden, erscheint ziemlich glatt, und beim längeren Liegen an der Luft reissen auch hier Facettensprünge ein.

Copal von Mozambique hat die Oberfläche unregelmässig gestellte, aber deutliche, flache Warzen von 2 bis 5 Millimeter Durchmesser, die reichlich mit unregelmässigen Facettensprüngen durchzogen sind. Dieser Copal hat eine gelbliche Farbe und ist auf grosse Strecken hin mit rothen Klüften durchsetzt. Legt man die Kluftflächen frei, so erkennt man, dass sie ganz und gar mit Facettensprüngen durchsetzt sind. Die Facetten, welche von den Sprunglinien begrenzt sind, lassen sich von der Unterlage leicht abheben. Unter ihnen liegen flache Wärzchen, deren Ränder unter einem Mikroscope mit leicht zerstörbaren Facettensprüngen durchsetzt erscheinen.

Copal von Gabon zeigt nichts anderes als eine Rissbildung, in Folge welcher die Oberfläche weniger facettirt, als vielmehr ästig gezeichnet erscheint. Die von den Risslinien eingeschlossenen Partieen des Harzes zeigen eine auffällige Resistenz; sie wer-

den wenig oder gar nicht zerklüftet. Die Harzoberfläche bleibt auf dem Stadium ihrer Rissbildung stehen.

Die Oberfläche von Sandarac und Mastix werde ich nach Wiesner an ihren Orten in diesem Bericht beschreiben.

Im Uebrigen führt Wiesner die bisher aufgestellten Ansichten über die Entstehung und Bedeutung dieser warzigen Oberfläche der Copale vor, um sein eignes Urtheil darüber anzuschliessen.

Die Angaben darüber von Göppert sind im Jahresberichte für 1863 S. 55 mitgetheilt worden. Die Erklärung von Rump (Jahresb. für 1854 S. 60) scheint ihm unbekannt zu seyn, und nach der Ansicht von Müncke (Cohn's Oesterr. bot. Zeitung 1868 S. 205) ist die chagrinirte Oberfläche des Copals von Zanguebar lediglich die Folge der durch chemisch-physikalische Veränderung angeregten Contraction der Harzoberfläche.

Alle Autoren stimmen nach Wiesner darin überein, dass die Warzenbildungen sich unter einer Verwitterungskruste vorfinden, die durch Pottaschenlauge entfernt werden kann. — Wiesner selbst stellt nun die folgende Erklärung auf:

„Die chagrinirte Oberfläche entsteht aus einer durch Sprunglinien hervorgerufenen facettirten Fläche. Die Facetten wittern vom Rande gegen die Mitte zu ab, indem sich successive unterhalb und neben den abwitternden Facetten neue bilden. Hieraus ergibt sich, dass die grossen Facetten am Rande tiefer, als in der Mitte durch Abfallen neu gebildeter Facetten abwittern müssen, in Folge dessen jede Facette sich in ein Wärzchen verwandeln muss. Die grosse Regelmässigkeit, mit welcher die Zusammenziehung der Copale von Zanguebar und Angola vor sich geht, bedingt die Regelmässigkeit in der Form und Anordnung der Wärzchen.“

Senna lenitiva. In den *alexandrinischen Sennesblättern* hat Weissbecker (N. Jahrbuch für Pharmac. XXXI, 81) eine bemerkenswerthe Menge der Blüthen von Solenostemma Arghel nachgewiesen, daneben aber auch wie gewöhnlich die Blätter dieser Asclepiadee, sowie Blüthen und Schoten des Cassienstrauchs darin gefunden.

Die Arghelblüthen hatte er schon seit mehreren Jahren darin bemerkt, wie vielleicht die meisten Apotheker, denselben aber gleichwie diese keine besondere Aufmerksamkeit geschenkt, bis jetzt, wo er eine ungleich grössere Menge davon beigemengt fand, und in Folge dessen er glaubte, die Aufmerksamkeit darauf lenken zu müssen, zumal er in der Literatur keine Angabe darüber fand. Diese Sennesblätter hatte Weissbecker von Nürnberg bezogen, und da er die Arghelblüthen nun auch zur weiteren Beobachtung in den Sennesblättern von Mannheimer und Stuttgarter Droguisten vorfand, so glaubt er ihr allgemeines Vorkommen darunter annehmen zu sollen. Die Cassienschoten zeigten sich darin viel sparsamer, wie früher, und ist er daher der Ansicht, dass man die Einsammlung dieser Sennesblätter gegenwärtig schon zur Zeit der Blüthe des Sennastrauchs vornehme, und dass diese Verlegung der

Einsammlungszeit vielleicht durch die Wirren des abyssinischen Krieges veranlasst worden sey; jene Verlegung erscheint wohl eben so begründet, wie diese Veranlassung sehr fraglich. Die Arghelblüthen beschreibt Weissbecker nun folgendermaassen genauer:

„Sie sind 5 bis 6 Millimeter lang; der *Kelch* 5blättrig, klein, hellgrün; die *Blumenkrone* einblättrig, tief 5spaltig, die Lappen lanzett-linear, weiss, mit einer kleinen, hellgelben, röhrenförmigen und 5zähnigen Nebenkrone, deren Zahnseiten einwärts gekrümmt sind. Die verwachsenen *Staubfäden* bilden einen säulenförmigen Träger. Von keulenförmigen Pollenmassen 5 Paare, welche am Narbenrande hängen. Der *Blüthenstand* ist doldig.

Bestandtheile der Sennesblätter. Die Resultate einer ausführlicheren Untersuchung des

Sennapikrins sind, wie versprochen (Jahresb. für 1868 S. 142), von Ludwig und Stütz nun im „Archiv der Pharmac. CXC, 69" mitgetheilt worden. Das zur Untersuchung verwandte Sennapikrin war nach der im Jahresberichte für 1864 S. 113 mitgetheilten Vorschrift aus dem Rückstande gewonnen worden, welchen der Alkohol beim Abdestilliren zurücklässt, womit man die Sennesblätter zur Herstellung der Folia Sennae Spiritu extracta ausgezogen hat, und welcher sich in der Apotheke von Mirus in Jena in grösserer Menge angesammelt hatte.

So rein, wie es von den Verff. erhalten werden konnte, bildet es eine hell bräunliche amorphe Masse, welche zerrieben ein gelblich weisses Pulver liefert, welches sich leicht in Alkohol, schwer in Wasser und gar nicht in Aether löst. Die Lösung in Wasser färbt sich durch Eisenchlorid grünbraun, und Gerbsäure bringt einen gelblich weissen flockigen Niederschlag hervor, der sich in mehr Gerbsäure wieder auflöst. Beim Verreiben färbt sich Ammoniakliquor damit fleischfarbig und Kalilauge braun. Bei 3 Elementar-Analysen gab dasselbe folgende Resultate:

Kohlenstoff	53,349	55,570	53,037
Wasserstoff	7,886	8,234	7,818
Sauerstoff	38,765	36,196	39,145.

Das mittlere Resultat, bei dem die Verff. eine vollständige Verbrennung des Kohlenstoffs annehmen, entspricht ziemlich gut der Formel $C^{68}H^{112}O^{32}+2HO$, dagegen die erste und letzte vielmehr der Formel $C^{62}H^{100}O^{32}+3HO$, wovon wiederum die erste von Mayer (Jahresb. für 1854 S. 186) für das *Jalapin* und die letzte für die *Convolvulinsäure* aufgestellt worden ist.

Wie aber derselbe Körper, vielleicht durch ein etwas ungleiches Trocknen, aus der Formel des Jalapins in die der Convolvulinsäure oder umgekehrt überspringen kann, erscheint jedenfalls sehr räthselhaft. Ludwig und Stütz legen anscheinend auf das Resultat der mittleren Analyse besondern Werth und betrachten demnach das Sennapikrin als eine isomerische Modification von dem Jalapin, da es wegen seiner abweichenden Eigenschaften dieses selbst nicht seyn kann. Bei der Bestimmung des Wassergehalts scheinen sie es aber doch als mit der Convolvulinsäure iso-

merisch anzunehmen (da es wegen der abweichenden Eigenschaften ebenfalls diese selbst nicht seyn kann), indem sie dem lufttrocknen Sennapikrin je nach dem ungleich scharfen Austrocknen die Formel $C^{62}H^{100}O^{32}+4HO$ und $C^{62}H^{100}O^{32}+5HO$ beilegen.

Bei einer genaueren Prüfung fanden Ludwig und Stütz in dem Sennapikrin keinen Phosphor, aber

a) etwa 1 Procent *Stickstoff*, den sie jedoch nicht völlig daraus entfernten Proteinstoffen zuschreiben.

b) etwa 1,725 Procent fein beigemengten Schwefel, herrührend von dem bei der Bereitung angewandtem Schwefelwasserstoff, und endlich

c) etwa 0,313 Procent Mineralstoffe, welche nach dem Verbrennen als Asche zurückblieben.

Bei einer Correction nach diesen Beimengungen und dem gefundenen Wassergehalt kamen sie schliesslich zu dem Resultat, dass das Sennapikrin in seiner Zusammensetzung dem Jalapin $=C^{68}H^{112}O^{32}$ und der daraus entstehenden Jalapinsäure $=C^{68}H^{112}O^{32}+3HO$ gleiche und daher isomerisch damit sey.

Durch Destillation des Sennapikrins mit Salzsäure bekamen endlich Ludwig und Stütz einerseits Traubenzucker und anderseits ein flüchtiges Oel, welches letztere nicht specieller studirt wurde, und daher erklären sie das Sennapikrin für ein Glucosid von diesem Oel, und erkennen darin eine Art von Glucosiden, die sie *Eläoglucoside* nennen.

Groves (Pharmac. Journ. and Transact. 2. Ser. X, 196) hat ferner nach einer historischen Aufzählung der Resultate aller bis jetzt mit den Sennesblättern ausgeführten chemischen Untersuchungen auch eine Reihe eigner Versuche mit denselben vorgelegt, woraus hervorgeht, dass er, wiewohl nicht ganz auf demselben Wege, denselben Körper als wirksamen Bestandtheil daraus bekommen hat, wie Kubly (Jahresb. für 1866 S. 148), nämlich die sogenannte

Cathartinsäure, und dass ihm der Letztere mit der Veröffentlichung seiner Entdeckung zuvorgekommen ist. In Betreff derselben kann ich also hier auf Kubly's Arbeit hinweisen, aber hervorheben will ich aus seinen Angaben noch, dass er in den *alexandrinischen* Sennesblättern von dieser Cathartinsäure nur halb so viel gefunden hat, wie in der *Tinevelly-Senna*, eine Differenz, welche sich bei der Anwendung beider Blätter nicht so gross gezeigt zu haben scheint (vrgl. Smith: am angef. O. p. 315).

Pterocarpus santalinus. Bei einer Nachprüfung des *rothen Santelholzes* auf seine eigenthümlichen Bestandtheile hat Weidel (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin II, 581) andere Resultate erhalten, wie seine Vorgänger Meier und Weyermann & Häffely (Jahresb. für 1848 S. 52 und 1850 S. 58), welche bekanntlich nur rothe und braune Körper daraus erzielten.

Um die zur Verfolgung der Vorschrift jener Chemiker zum Ausziehen des Holzes nöthige grosse Menge von Aether zu umge-

hen, extrahirte Weidel 20 Pfund Holz siedend mit Wasser, dem etwas Kalihydrat zugesetzt worden war und versetzte den geklärten tief rothen Auszug mit Salzsäure, wodurch ein reichlicher ziegelrother Niederschlag entstand, den er decanthirend auswusch, trocknete, zerrieb und im Deplacirungs-Apparat mit Aether erschöpfte. Dieser Aetherauszug war dann dunkel feuerroth, und nach Abdestillation des Aethers wurde der Rückstand in Alkohol aufgelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei sich dann *farblose* Krystalle von einem neuen Körper ausschieden, bis dabei nur noch eine immer dicker und dunkler gewordene Mutterlauge übrig war, aber nie schieden sich daraus rothe Krystalle ab, welche das Santalin von Pelletier oder die Santalsäure von Meier hätten seyn können. Durch wiederholtes Umkrystallisiren mit heissem Alkohol konnten die farblosen Krystalle leicht rein erhalten werden. Aus 1 Pfund Holz bekam Weidel etwa $1^1/_2$ Grammen davon. Derselbe hat diesen neuen Körper *Santal* genannt und nach der Formel $C^{16}H^{12}O^{6}$ zusammengesetzt gefunden. Er löst sich in Alkohol nur langsam auf und schiesst daraus beim Erkalten in viereckigen Blättchen oder Tafeln an, welche grösser und der Benzoesäure im Ansehen ähnlich ausfallen, wenn man die Lösung mit siedendem Wasser verdünnt, bis eine Trübung eintreten will, und dann langsam und ruhig erkalten lässt. Die Krystalle sind glänzend, geruch- und geschmacklos, weder in kaltem noch in heissem Wasser löslich, schwer löslich in kaltem Alkohol und in Aether, unlöslich in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Die Lösung in Alkohol reagirt völlig neutral und färbt sich durch Eisenchlorid dunkelroth. Die Krystalle enthalten 1 Atom Krystallwasser, was sie bis zu $+110°$ verlieren und sind daher mit $C^{16}H^{12}O^{6}+ĦO$ auszudrücken. Schwefelsäure löst sie mit citronengelber Farbe auf, die durch Mangansuperoxyd braun wird. Salpetersäure erzeugt damit eine olivenfarbige Lösung, woraus Wasser gelbe Flocken fällt. Brom scheint damit 2Ħ gegen 2Br auszuwechseln.

Der Santal ist ein so indifferenter Körper, dass keine characteristische Verbindung damit zu erzielen war, scheint jedoch den Character einer so schwachen Säure zu haben, wie z. B. die Pyrogallussäure. Von ätzenden Alkalien wird er leicht aufgelöst, aber die Lösung färbt sich in Berührung mit der Luft rasch gelb und darauf schön kirschroth, nach längerem Stehen endlich grün und bräunlich. In der mit Santal gesättigten Lösung in Kalilauge erzeugen Baryt- und Kalksalze wohl einen weissen Niederschlag, der sich aber so rasch färbt, dass man ihn farblos nicht erhalten kann. Durch vorsichtiges schmelzendes Behandeln mit Kalihydrat verwandelt sich der Santal nach

$$\left.\begin{matrix} C^{16}H^{12}O^{6} \\ 3KO+5HO \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 6H \\ \dot{K}+C^{14}H^{10}O^{7} \\ 2\dot{K}\ddot{C} \end{matrix}\right.$$

ganz einfach unter Entwickelung von Wasserstoff in Kohlensäure

und Protocatechusäure, welche beide mit dem Kali in Verbindung treten.

Weidel vergleicht diesen Santal mit dem S. 34 angeführten Piperonal $=C^{16}H^{12}O^{6}$ und erkennt, dass er wohl in der Zusammensetzung übereinstimmt, aber in den Eigenschaften so verschieden ist, dass er damit nur als isomerisch oder polymerisch angesehen werden kann.

Als Weidel hierauf den durch Salzsäure erhaltenen ziegelrothen Niederschlag sehr oft wiederholt mit Aether ausziehend behandelte, liessen die ersteren Auszüge in der vorhin angeführten Art den farblosen Santal auskrystallisiren, aber von einem gewissen Punkt an lieferten die weiteren, ungefähr gleich roth gefärbten Auszüge keinen Santal mehr, sondern ein *zinnoberröthes Pulver*, welches nach dem Abspülen mit Alkohol oft eine krystallinische Structur zeigte, welches aber auch nicht das zuerst von Pelletier aufgestellte

Santalin zu seyn scheint, weil es sich nach der Formel $C^{28}H^{24}O^{8}$ zusammengesetzt zeigte, während Weyermann & Häffely für das Santalin (Santalsäure) die Formel $=C^{30}H^{28}O^{10}$ aufstellen, und weil es die folgenden Eigenschaften besitzt:

Es hat eine schöne feurige rothe Farbe mit einem grünen metallischen Reflex, löst sich selbst in heissem Alkohol nur schwer und mit feuerrother Farbe auf; Wasser scheidet es daraus in rothen Flocken wieder ab, und beim Verdunsten gibt die Lösung einen carminartigen Rückstand. Wasser löst es gar nicht auf, Aether nur schwer, Alkalien dagegen leicht und mit purpurrother Farbe, und diese Lösung wird durch Chlorbarium und Chlorcalcium violettroth gefällt. Schwefelsäure gibt damit eine gelbrothe Lösung, aus welcher Schwefelsäure und Essigsäure dunkelrothe Flocken niederschlagen. Die erhaltene kleine Menge gestattete keine genauere Untersuchung, aber Weidel ist zu der Annahme geneigt, dass dieser zinnoberrothe Körper, dem er noch keinen Namen gegeben hat, mit dem Santal in genetischer Beziehung stehe.

In den Reactionen erinnert dieser rothe Körper an Alizarin $=C^{28}H^{16}O^{8}$, von dem er sich aber durch einen Mehrgehalt von 8H unterscheidet.

Der hierzu mit Aether erschöpfte harzige Rückstand scheint noch viel von dem rothen Körper zu enthalten. Dieser harzige Rückstand, welchen Weidel

Santalharz nennt, hat im Ansehen einige Aehnlichkeit mit der Rosolsäure des Handels, zeigt einen grünen metallischen Glanz, ist spröde, zerreiblich, löst sich in concentrirter Schwefelsäure und Wasser scheidet daraus dunkelrothe Flocken ab. Mit Zinkstaub erhitzt entsteht kein Anthracen (wie aus Alizarin), aber dagegen liefert er beim schmelzenden Behandeln mit Kalihydrat sowohl Resorcin als auch Brenzcatechin.

Myroxylum Pereirae. Im Jahresberichte für 1858 S. 80 habe ich die Resultate mitgetheilt, zu welchen Kraut bei seiner Muste-

rung und Beurtheilung der widersprechenden Angaben gekommen war, welche Fremy, Plantamour, Kopp und Scharling auf Grund ihrer chemischen Untersuchungen über die den *Perubalsam* constituirenden Bestandtheile vorgelegt hatten, und welche seit der Zeit nicht ohne Grund allgemein anerkannt wurden. Inzwischen liegen in diesem Jahre wiederum die Resultate von 3 Untersuchungen vor, welche De la Fontaine (Zeitschrift für Chemie. N. F. V, 156), Kraut (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin II, 180 und Annal. der Chemie und Pharmac. CLII, 129) und Kachler (Journ. für pract. Chemie CVII, 307) ganz unabhängig von einander mit dem Perubalsam vorgenommen haben, und welche sowohl unter sich einander, als auch den bisherigen Annahmen mehr oder weniger und jedenfalls in der Art widersprechen, dass die völlige Aufklärung der chemischen Natur des Balsams auch durch diese neuen Untersuchungen nicht erreicht worden ist, sondern noch fortwährend zu den unerledigten Zeitfragen gehört. Im Wesentlichen betreffen diese Differenzen den Hauptgewichts-Bestandtheil des Perubalsams, das sogenannte *Perubalsamöl* oder

Cinnamein, welches Kraut seiner ganzen Quantität nach für einen Säure-Aether vom Benzyl-Alkohol $= C^{14}H^{16}O^{2}$ und zwar für zimmetsaures Benzyloxyd $= C^{14}H^{14}O + C^{18}H^{14}O^{3}$ erklären zu können glaubte.

De la Fontaine betrachtet dagegen das Cinnamein nach seinen Versuchen als ein Gemenge von 2 Säure-Aethern, nämlich von dem *destillirbaren zimmetsauren Benzyloxyd* $= C^{14}H^{14}O + C^{18}H^{14}O^{3}$ und dem *nicht destillirbaren zimmetsauren Styryloxyd* $= C^{18}H^{18}O + C^{18}H^{14}O^{3}$ — (welcher letztere Aether dann das früher in seiner Natur verkannte *Styracin* [Jahresb. für 1850 S. 45] betreffen würde, und es ist klar, dass das Cinnamein dann bei der Behandlung mit KO+HO oder NaO+HO *einerseits* zimmetsaures Alkali und *anderseits* ein Gemenge von Benzyl-Alkohol $= C^{14}H^{16}O^{2}$ und von Styryl-Alkohol $= C^{18}H^{20}O^{2}$, der auch Zimmet-Alkohol und Styron genannt worden ist, liefern müsste). — Das von Kraut angenommene *Toluol* $= C^{14}H^{16}$ betrachtet De la Fontaine als ein bei den Operationen, vielleicht aus Benzyl-Alkohol, entstandenes Verwandlungsproduct, was in dem Balsam gar nicht fertig gebildet vorkomme. Als

Kraut von diesen Angaben dann Kunde bekam, erklärte er in erster Mittheilung vorläufig, dass er seine früher über das Cinnamein ausgesprochene Ansicht schon lange selbst nicht mehr für richtig gehalten, daher eine neue Erforschung des Balsams unternommen und dabei andere, sowohl von seinen eignen früheren als auch von denen von De la Fontaine abweichende Resultate erzielt habe, über die ich hier nach seiner zweiten ausführlichen Abhandlung referiren werde.

Von dem Cinnamein bekam Kraut gegen 60 Procent aus dem Balsam, als er denselben mit einer gleichen Menge Aether und einer so verdünnten Natronlauge, dass sie nur 3 bis 4 Proc. Na-

tron enthielt, kräftig durcheinander schüttelte, die Mischung bis zum folgenden Tage ruhig stellte, die dann oben auf abgesonderte Aetherlösung abnahm, die darunter befindliche Mischung so oft wiederholt mit Aether ausschüttelte, bis derselbe nichts mehr auszog, nun alle Aetherlösungen vermischte, den Aether davon abdestillirte und den Rest desselben im Wasserstoffgasstrome bei +120° aus dem zurückgebliebenen Cinnamein völlig austrieb.

In der mit Aether erschöpften wässrigen Natronflüssigkeit fand Kraut sehr wenig Benzoësäure, aber viele Zimmetsäure (welche beiden Säuren also frei in dem Balsam vorkommen) und ein elektronegatives *Harz* in ansehnlicher Menge, welches letztere sich zugleich mit den Säuren daraus abschied, als er das Natron darin mit Säure sättigte. Nachdem dann das Harz durch wiederholtes Auskochen mit Wasser von den beiden Säuren befreit, ausgewaschen und getrocknet worden war, bildete es ein gelbes schmelzbares Pulver, worin er bei 3 Analysen

Kohlenstoff	66,30	66,92	67,25
Wasserstoff	6,32	6,26	6,22
Sauerstoff	27,38	26,82	26,53

fand, welches er aber nicht weiter chemisch untersuchte. — Dagegen wurde das aus 2 Pfund Perubalsam erhaltene rohe Cinnamein (Perubalsamöl) auf mehrfache Weise erforscht.

In einem Theil desselben suchte Kraut zunächst einen Gehalt an Styryl-Alkohol und die Kohlenbenzoësäure von Plantamour (Jahresb. für 1858 S. 81) noch einmal aufzufinden, allein wieder vergebens. Denn als er das rohe Cinnamein mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol behandelt hatte, bekam er *einerseits* nur reinen Benzyl-Alkohol ohne Beimengung von Styryl-Alkohol, und *anderseits* nur benzoësaures und zimmetsaures Kali.

Den grösseren Theil des rohen Cinnameins suchte Kraut darauf durch eine fractionirte Destillation zu reinigen und zugleich in die darin mit einander mechanisch gemengten Körper zu theilen. Die Destillation erforderte aber eine so hohe Temperatur, dass Kraut dieselbe unter einem verminderten Druck und in einem Strom von Kohlensäuregas vornahm, um dabei sowohl eine durch die Hitze mögliche Umsetzung der Bestandtheile auf eigne Kosten als auch den oxydirenden Einfluss der Luft zu vermeiden. Seiner Ansicht nach hat er dabei ausser einen dunkelgefärbten und dickflüssigen Rest als Rückstand die folgenden 3 Körper im unveränderten natürlichen Zustande erhalten:

1) *Benzyl-Alkohol* $= C^{14}H^{16}O^{2}$, welcher bei +200° davon abdestillirte, und der relativ nur sehr wenig von dem Cinnamein betrug. Dass diese Fraction aber wirklich Benzyl-Alkohol war, erwies sie bei einer oxydirenden Behandlung mit Chromsäure, wodurch sie sich nach

$$\left.\begin{array}{r} C^{14}H^{16}O^{2} \\ \hline O^{4} \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} 3HO \\ \hline C^{14}H^{10}O^{3} \end{array}\right.$$

gerade auf und ohne alle Entwickelung von Kohlensäure in Wasser und in *Benzoësäure* verwandelte.

2) *Benzoësaures Benzyloxyd* $=C^{14}H^{14}O+C^{14}H^{10}O^3$, welches darauf bis zu +300° davon abdestillirte, und welches den grössten Gewichtstheil von dem Cinnamein ausmachte. Dasselbe war ein farbloses, dem Mandelöl ähnlich dickflüssiges, nur schwach riechendes, bei +303 bis 304° siedendes und destillirendes Liquidum, welches 1,114 spec. Gewicht bei +18°,5 hatte und sich nach

$$\frac{C^{14}H^{14}O+C^{14}H^{10}O^3}{KO+HO} = \frac{C^{14}H^{16}O^2}{KO+C^{14}H^{10}O^3}$$

beim Behandeln mit Kalihydrat gerade auf in Benzyl-Alkohol und in benzoësaures Kali umsetzte. — Dieser Aether kann übrigens in 2 Modificationen, einer flüssigen und einer krystallisirten auftreten, welche Cannizzaro bereits schon früher mit einander gemengt erhielt, als er Benzyl-Alkohol mit Chlorbenzoyl behandelte, wobei die krystallisirte sich aus der flüssigen in Gestalt von farblosen Blättern absetzte, welche bei +20° schmolzen, dann sehr lange flüssig blieben und oft erst in einer Kältemischung wieder anschossen. Auch hat Kraut diese Modification einmal bei der Destillation des Cinnameins auftreten gesehen, aber die entstandenen Blätter schmolzen beim längeren Stehen und kamen dann auch in einer Kältemischung nicht wieder.

3) *Zimmetsaures Benzyloxyd* $=C^{14}H^{14}O+C^{18}H^{14}O^3$, welche Fraction zwischen der vorhergehenden und dem vorhin erwähnten dunklen und dicken Rest bei einer Temperatur, in welcher Quecksilber destillirt (etwa +360°) überging, und deren Quantität gleichwie die des Benzylalkohols nicht sehr bedeutend gewesen zu seyn scheint. Beim Behandeln mit Kalihydrat gab dieser Aether nach

$$\frac{C^{14}H^{14}O+C^{18}H^{14}O^3}{KO+HO} = \frac{C^{14}H^{16}O^2}{KO+C^{18}H^{14}O^3}$$

gerade auf Benzyl-Alkohol und zimmetsaures Kali. — Grimaux (Compt. rend. LXVII, 1049) hat dieses zimmetsaure Benzyloxyd aus zimmetsaurem Natron mit Benzoylchlorid künstlich hervorgebracht und denselben in kurzen, blendend weissen und glänzenden, aromatisch und angenehm riechenden, bei +390° schmelzenden Prismen erhalten, und glaubt er daraus folgern zu können, dass er die als natürliche Bestandtheile des Perubalsams aufgestellten (Jahresb. für 1856 S. 81) und *Metacinnamein* und *Styracin* (Styryl-Alkohol) genannten Körper nichts anders, wie dieses zimmetsaure Benzyloxyd gewesen wären. — Kraut bekam diesen Säure-Aether aus dem Cinnamein, wie angegeben, nur flüssig, und er sucht dieses damit zu erklären, dass er vielleicht noch nicht völlig frei von seinen Begleitern gewesen seyn könnte. Sollte er nicht auch eben so gut, wie das benzoësaure Benzyloxyd in 2 isomerischen Modificationen auftreten können?

Aus seinen neuen Versuchen folgert nun Kraut, dass der käufliche Perubalsam

Benzoësaures Benzyloxyd (Hauptbestandtheil)
Zimmetsaures Benzyloxyd (viel weniger)
Benzyl-Alkohol (sehr wenig)

Freie Zimmetsäure (sehr viel)
Freie Benzoësäure (sehr wenig)
Gelbes Harz

in wechselnden relativen Verhältnissen, aber weder zimmetsaures Styryloxyd (Styracin) noch Kohlenbenzoësäure enthalte. — Als braunroth färbenden Körper wäre dann jenen Bestandtheilen wohl noch ein durch die Hitze bei der Gewinnung (Jahresb. für 1852 S. 86) des Balsams erzeugtes Brenzproduct anzureihen.

Dass Kraut jene Körper wirklich aus dem Perubalsam erhalten hat, dürfte wohl nicht in Frage gezogen werden können, aber darüber, ob er den richtigen Weg zur Isolirung der Bestandtheile des Balsams eingeschlagen, ob er also nicht durch die für die fractionirte Destillation des Cinnameins nöthige so hohe Temperatur metamerische Umsetzungen und andere Verwandlungen der Bestandtheile desselben hervorrief und demnach nicht bloss Educte sondern Producte bekam und untersuchte, scheinen wohl nicht unbegründete Zweifel erhoben werden zu können. Kraut selbst gibt über das benzoësaure Benzyloxyd an, dass es sich nur nach völliger Entwässerung und bei raschem Sieden unter Ausschluss der Luft völlig unverändert destilliren lasse, während sich daraus sonst mehr oder weniger freie Benzoësäure, Benzyl-Alkohol, Bittermandelöl und Toluol erzeugten, deren Bildung sich nach ihm vielleicht aus folgender Gleichung

$$\frac{3(C^{14}H^{14}O + C^{14}H^{10}O^{3})}{HO} = \left\{ \begin{array}{ll} 3C^{14}H^{10}O^{3} & \text{3 At. Benzoësäure} \\ C^{14}H^{16}O^{2} & \text{Benzyl-Alkohol} \\ C^{14}H^{12}O^{2} & \text{Bittermandelöl} \\ C^{14}H^{16} & \text{Toluol} \end{array} \right.$$

erklären lassen könnte. Auch hat Kraut unter den Producten einmal den krystallisirbaren *Stilben* $= C^{28}H^{24}$ gefunden. Ausserdem können metamerische Umsetzungen vorgehen, die nicht durch solche Producte offenkundig auftreten, zumal die hierher gehörigen Körper bekanntlich zu Verwandlungen grosse Neigung haben. Eine thatsächliche Begründung erfahren jene Zweifel insbesondere aber durch die Resultate, zu welchen

Kachler bei seinen Versuchen gekommen ist. Zur Isolirung des Cinnameins wandte derselbe das folgende, zwar ähnliche aber doch etwas abweichende Verfahren an: der Perubalsam wurde mit seiner doppelten Volummenge einer Kalilauge von 1,2 specif. Gewicht kräftig durch einander geschüttelt, das emulsionsartige Product so oft wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, als derselbe daraus noch etwas aufnahm, alle Aether-Auszüge vereinigt, filtrirt, der Aether davon abdestillirt und der Rückstand auf einem Wasserbade so lange erhitzt, bis jeder Rückhalt an Aether davon ausgetrieben war, wobei das Cinnamein reichlich und in Gestalt eines gelblichen, angenehm narcissenartig riechenden Oels zurückblieb.

Aus der mit Aether ausgeschüttelten Kaliflüssigkeit bekam auch Kachler durch Salzsäure ein Gemisch von Harz und Zimmetsäure mit sehr wenig Benzoësäure abgeschieden. Das dann durch Auswaschen mit Wasser von den Säuren befreite und ge-

trocknete Harz roch schwach nach Vanille, war matt, hart und spröde, löste sich in Alkohol und die Lösung wurde durch eine Lösung von Kali in Alkohol nicht gefällt, und gab bei dem schmelzenden Behandeln mit Kalihydrat ausser anderen Producten $^2/_3$ seines Gewichts Protocatechusäure. —

Möglich wäre es nun wohl, dass Kachler durch die angewandte wesentlich concentrirtere Kalilauge nicht bloss die freien Säuren in dem Balsam gebunden, sondern auch den oder die, das Cinnamein constituirenden Säure-Aether mehr oder weniger in Kalisalze und in Benzyl-Alkohol umgesetzt hätte, aber da er die Ausschüttelung mit Aether gleich darauf vornahm, so dürfte diese Umsetzung sich kaum erheblich erstreckt haben. —

Kachler's Hauptzweck der Bearbeitung des Perubalsams bestand darin, eine grössere Menge von reinem Benzyl-Alkohol daraus für beabsichtigte Versuche darzustellen, und da er den reichen Gehalt an Cinnamein in dem Balsam nach den bisherigen Angaben als blosses zimmetsaures Benzyloxyd betrachtete, so glaubte er, aus demselben durch Zersetzung mit Kali den Benzyl-Alkohol auch um Vieles billiger, wie aus Bittermandelöl, erzielen zu können. Er versuchte daher zunächst das nach obigem Verfahren aus dem Balsam isolirte Cinnamein vor der Behandlung mit Kali durch Destillation möglichst rein herzustellen, stand aber bald davon ab, als er bestimmt eine Zersetzung desselben bemerkte, wofür die Belege weiter unten referirt werden sollen.

Er behandelte daher nun das rohe Cinnamein direct mit einer concentrirten Lösung von Kali in Alkohol in angemessener Menge; beim Durchschütteln damit erzeugte sich eine anfangs trübe, sich dann aber bald klärende Flüssigkeit, welche rasch darauf zu einer undeutlichen Krystallmasse erstarrte. Das so ausgeschiedene Salz, von der Lauge durch Abtropfen und Auspressen befreit und weiter gereinigt, stellte sich bei einer genaueren Untersuchung als reines *zimmetsaures Kali* heraus, neben welchem mithin auch Benzyl-Alkohol nach

$$\left.\frac{C^{14}H^{14}O+C^{18}H^{14}O^3}{KO+HO}\right\} = \left\{\frac{C^{14}H^{16}O^2}{KO+C^{18}H^{14}O^3}\right.$$

entstanden seyn musste, was auch der Fall war, aber es zeigte sich bei diesem Versuch noch eine grosse Menge von unzersetztem Cinnamein darin, wovon er nicht einfach zu befreien war. Dagegen fand jene Umsetzung vollständig statt, als Kachler das rohe Cinnamein mit der 4fachen Menge einer wässrigen Kalilauge von 1,3 spec. Gewichte so lange erhitzte, bis sich alle in der Mischung getrennten Schichten zu einer gleichförmigen und klaren Flüssigkeit aufgelöst hatten, zu einer Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrte. Auch hier zeigte sich das auskrystallisirte Salz als fast reines zimmetsaures Kali, während die davon abgeschiedene Lauge nun reinen Benzyl-Alkohol lieferte, theils nach dem Verdünnen derselben mit Wasser durch Abdestillation und theils durch Ausschütteln der letzten Antheile aus dem Retorten-Inhalte mit Aether.

Wie erwähnt, so wurde bei der letzten practischen Behandlung ein *fast* reines zimmetsaures Kali erhalten, denn als Kachler die Säure daraus abschied und diese weiter erforschte, erkannte er darin Zimmetsäure mit einer so geringen Menge von Benzoësäure, dass ihm die Nachweisung derselben darin erst auf Umwegen gelang (während wenn nach Kraut die Hauptmenge des Cinnameins benzoësaures Benzyloxyd gewesen wäre, die daraus resultirende Benzoësäure leicht erkannt und umgekehrt die Auffindung von etwa darin vorhandener Zimmetsäure dieselben Schwierigkeiten gemacht haben würde). Die so erkannte geringe Menge von Benzoësäure betrachtet Kachler nicht als in Gestalt von benzoësaurem Benzyloxyd in dem Cinnamein vorkommend und als daraus einfach abgeschieden, sondern als erst aus dem entstandenen Benzyl-Alkohol bei dem anhaltenden Kochen mit der starken Kalilauge durch den Sauerstoff der Luft gebildet, zumal deren Menge immer klein und wechselnd ausfalle, und weil, wenn man das Cinnamein *kalt* mit einer Lösung von Kali in Alkohol zersetze, nur reine Zimmetsäure ohne Spur von Benzoësäure erhalten werde.

Wie oben schon angeführt, so beobachtete Kachler bei der versuchten Reinigung des Cinnameins durch Destillation eine Zersetzung desselben, welche er mit folgenden Erfahrungen belegt. Bei dem Erhitzen desselben begann nämlich die Destillation bei wenig über +100°, dann stieg das Thermometer unaufhörlich und, ehe noch die Hälfte übergegangen war, so hoch, dass das Thermometer entfernt werden musste; bei +290° gingen bereits Portionen über, woraus sich Krystallblätter abschieden, wodurch noch darüber folgende Portionen selbst breiartig erstarrten. Als ferner Kachler den bei dieser versuchten Destillation übergegangenen Theil von dem Cinnamein mit Kalilauge behandelte und das nachher daraus anschiessende Salz genauer untersuchte, war es ein an benzoësauren Kali sehr reiches zimmetsaures Kali, und die davon abgepresste Mutterlauge gab bei der Destillation mit Wasser wohl wahren Benzyl-Alkohol, worin sich aber beim Erkalten reichlich Krystallmassen ausschieden, welche sich bei ihrer Untersuchung als *Stilben* $= C^{28}H^{24}$ herausstellten, welchen Körper auch Kraut beobachtet zu haben angibt.

Auf die angegebene Weise hat Kachler aus dem Perubalsam 20 Procent *Benzyl-Alkohol*, 46 Procent *Zimmetsäure* und 32 Procent *Harz* erhalten, Verlust also nur =2 Procent.

Nach diesen Resultaten kann das aus dem Perubalsam abgeschiedene Cinnamein nur zimmetsaures Benzyloxyd mit mehr oder weniger Benzyl-Alkohol seyn, und Kraut von seiner früheren Ansicht über dasselbe nur durch die Angaben von Andern und durch die Verwandlungsproducte bei der von ihm ausgeführten Destillation abgekommen seyn.

Kraut's Angaben konnten Kachler noch nicht bekannt seyn, und über die nach Beendigung seiner Arbeit ihm zu Gesichte gekommenen Angaben von De la Fontaine äussert sich Kachler dahin, dass, wenn dieselben richtig wären, der Perubalsam des

Handels eine sehr wechselnde Zusammensetzung haben müsse, indem der von ihm untersuchte Balsam, abgesehen von dem Gehalt an freier Zimmetsäure, wenig Benzoësäure, Harz und Färbendes nur ein Gemenge von zimmetsaurem Benzyloxyd und Benzyl-Alkohol gewesen seyn könne.

Damit wären wir also wieder zu der seit 1858 anerkannten Ansicht zurückgeführt, dass der Perubalsam in dem lebenden Baum nur als zimmetsaures Benzyloxyd zu betrachten sey, aus dem sich erst bei seiner eigenthümlichen Gewinnung alle anderen darin gefundenen Körper (Benzyl-Alkohol, Benzoësäure, freie Zimmetsäure, Harz, Färbendes etc.) mehr oder weniger erzeugen.

Nachträglich schliesse ich hieran eine kurze aber höchst bedeutungsvolle Ankündigung von Himly (Untersuchungen und Arbeiten in dem Kieler Universitäts-Laboratorium etc. Kiel 1868 S. 13), welche also lautet:

„Die Untersuchung über die Zusammensetzung des Perubalsams führte zu der Entdeckung des Peruyl, ein neues höchst interessantes Radical, welches auch mit anderen Radicalen Doppelverbindungen eingeht, die Rolle eines Alkohols spielt, die schönste aller bisher bekannten organischen Schwefelverbindungen von der Zusammensetzung $C^{26}H^{14}S^{2}$ liefert, und Aufschluss über die wahre Beschaffenheit des Cinnameins und Peruvins, sowie die ganze Constitution des Perubalsams, im Widerspruche mit den jetzt herrschenden Ansichten gibt."

Wie schade, dass solche Enthüllungen, auf deren Mittheilung ich ein Referat darüber verschob, uns auch jetzt noch nicht zu Hülfe kommen können!

Mimoseae. Mimoseen.

Acacia Catechu. Bekanntlich wird das *Catechu* massenhaft in Färbereien angewandt und im Handel auch oft stark verfälscht. In der „Musterzeitung für Färberei 1869 S. 13" wird nun darauf aufmerksam gemacht, dass man zu dieser Verfälschung sowohl Sand und Stärke als auch Extracte von Farbehölzern und Alaun verwende.

Die *Farbholzextracte* erkennt man in einer Lösung des Catechu mit Wasser durch einen schwarzblauen Niederschlag, welcher Eisenchlorid darin hervorbringt.

Der *Sand* bleibt beim Auflösen in heissem Wasser und Alkohol ungelöst zurück.

Die *Stärke* gibt sich durch die blaue Färbung zu erkennen, welche eine Abkochung davon mit Jod erfährt.

Der *Alaun* wird aufgefunden, wenn man das Catechu mit Salpetersäure kocht und die Flüssigkeit dann mit Chlorbarium auf Schwefelsäure prüft.

Die beste Prüfung des Catechu soll aber darin bestehen, dass man dasselbe durch wiederholtes Behandeln mit Aether bis zur Erschöpfung extrahirt und den getrockneten Rückstand dann wägt:

von einem unverfälschten Catechu betragen die darin unlöslichen Theile nur 47 Procent (der Aether löst also davon 53 Proc. auf), ein grösserer Rückstand weist also eine Verfälschung aus.

(Für den Arzneigebrauch darf man jedenfalls auch einen Zusatz von *chromsaurem Kali* darin aufzusuchen nicht versäumen, Ref.).

Acacia Verek Guill. & Perrott. Bei einer kritischen Durcharbeitung der früheren und neuesten ihm dazu vorgelegenen Materialien ist Flückiger (Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1869 S. 41—47 und 49—52. Mit Nachträgen in: Archiv der Pharmac. CLXXXVIII, 232—247) zu dem Resultat gekommen, dass die beiden Droguen, welche wir schon immer unter dem Namen *Gummi arabicum* und *Gummi Senegal* als zwei in Rücksicht auf Ursprung und auf sowohl äussere wie innere Attribute verschiedene Gummisorten unterscheiden zu müssen glaubten, eigentlich nur das natürliche Product von ein und derselben Acacie, nämlich der Acacia Verek sind, und dass die Differenzen, welche wir bisher an diesen beiden Droguen zu ihrer Trennung in 2 Sorten geltend machen zu müssen vermeinten, nur gewisse äussere Verhältnisse betreffen, welche bunt in einander übergehen und sich aus den ungleichen kosmischen Einflüssen, welchen diese Acacie an verschiedenen Localitäten ausgesetzt ist, völlig erklären lassen.

Diese Acacia Verek, von der Flückiger auch eine aus Guillemin's und Perrottet's Werke entnommene Zeichnung beigegeben hat, ist ein höchstens 20 Fuss hoher, von den Eingeborenen „Verek" genannter, keine eigentliche dichte Wälder, sondern nur lichte Bestände (Gummiwälder der Geographen) bildender Baum, theils in *ostafrikanischen* Gebieten (von *Sudan* oder Haussa in Nigritien bis zum Atbera in Nubien) und theils in *westafrikanischen* Bereichen (vom rechten Ufer des Senegal in Senegambien bis in die Oasen der grossen Wüste Sahara), und sind es die Bestände im östlichen Afrika, welche die Gummiarten liefern, die wir *Gummi arabicum* zu nennen pflegen und von denen die feinste weisse Art aus dem Negerreich Kordofan versandt wird, während die im westlichen Afrika hauptsächlich das sogenannte Gummi Senegal erzeugen. Inzwischen erhält das Letztere noch grössere oder geringere Zusätze für den Handel von *Bdellium* und den Gummisorten von

a) *Acacia arabica* Willd., welche Acacie vom Senegal an durch ganz Afrika und Arabien bis Indien vorkommt, indem dieselbe nach Duveyrier (Les Touareg du Nord. Paris 1864 I, 164) ein Gummi ausschwitzt, welches unseren bisherigen Begriffen vom Gummi Senegal entspricht, welches aber von den armen Bewohnern als Nahrungsmittel verbraucht und nur von Fezzan versandt wird.

b) *Acacia albida* Del., von dem weiter unten bei den ausgelesenen Varietäten unter Nro. 12 die Rede seyn wird.

Ob man auch Gummi von *Acacia Seyal* Del. und *Acacia vera* Willd. sammelt und zusetzt, wird weder von Schweinfurth (Linnaea I, 309—376) noch von Guillemin und Perrottet an-

geführt. Flückiger hält die Acacia selbst für eine noch zweifelhafte Art. An der *Acacia nilotica* Del. erzeugt sich nach Schweinfurth wohl ein Gummi, was aber wegen seiner schlechten Beschaffenheit nicht ausgeführt wird. Ueber die *Acacia Neboued* Guill. & Perr. (Jahresb. für 1857 S. 76) wagt Flückiger noch kein Urtheil auszusprechen. — Jedenfalls steht demnach die Acacia Verek für alles afrikanische Gummi in erster Linie.

Für die Gewinnung des Gummis von der Acacia Verek werden die Stämme desselben nicht, wie man bisher allgemein anzunehmen pflegt, mit Einschnitten versehen, die Natur verrichtet selbst das Geschäft, und geben Guillemin und Duveyrier übereinstimmend den Hergang dabei in folgender Weise an: Während der Regenzeit vom July bis October tritt das Maximum der Vollsaftigkeit und damit auch die Bildung von Gummi in der Rinde der Acacien ein; die hierauf folgenden heftigen trocknen und heissen Winde machen der Auflockerung ein Ende und führen durch das plötzliche Austrocknen zahlreiche Risse herbei, durch welche während der Monate October und November in Folge des fortschreitenden kräftigen Einschrumpfens der Rinde das Gummi um so reichlicher, je stärker und anhaltender der austrocknende Ostwind seinen Einfluss dabei ausübt, herausgedrängt wird, dessen Einsammlung dann im December geschieht, worauf, wenn dann im Januar und Februar die Seewinde durch reichlichen Thau und mitunter auch wohl Regen eine zweite Ausscheidung von Gummi hervorgebracht haben, im März eine zweite viel weniger ergiebige Erndte folgt.

Flückiger glaubt sich nun in der Annahme nicht zu irren, dass die Ungleichheit der bei der Exsudation des Gummi's mitwirkenden meteorologischen Einflüsse im Innern von Sudan etc. und in den westafrikanischen Küstenländern sehr wohl die äusseren Differenzen im Gefolge haben könnte, wie sie bei Gummi arabicum und Gummi Senegal aufgestellt vorkommen.

Was die so massenhafte Erzeugung des Gummi's in den Acacien anbetrifft, so verstellt Flückiger die Frage: ob dieses Product aus einer Umformung der Zellwände hervorgehe, wie Wigand gefunden haben will, und ob dieser Umformung eine wirkliche Ablagerung von Gummi in den Zellen vorangehe? einer gründlichen Erforschung an den lebenden Bäumen zur Entscheidung. Gegen eine Umformung der Zellwände sprechend scheint Flückiger den jedenfalls bemerkenswerthen Umstand hinzugefügt zu haben, dass in dem Acacien-Gummi noch niemals Reste von zerstörten Zellgeweben (Zellhautstücke, Stärkekörner, oxalsaurer Kalk) eingeschlossen beobachtet worden seyen (wie solches v. Mohl — Jahresb. für 1857 S. 75 — dagegen so schön beim Traganth nachgewiesen hat).

Was Flückiger dann über die Einsammlungsweise, sowie über die merkantilischen und statistischen Verhältnisse des ost- und westafrikanischen Gummi's von der Acacia Verek anführt, muss ich hier übergehen und aus der interessanten Abhandlung selbst zu schöpfen empfehlen, indem ich nur daran erinnere, dass

der Handel mit diesem Gummi so gut wie ganz sich in den Händen der Franzosen befindet.

Dagegen habe ich die Belege vorzuführen, welche Flückiger bestimmen, Gummi arabicum und Gummi Senegal für einerlei Gummiart zu erklären, dass beide also nicht bloss einen gleichen Ursprung haben, sondern auch gleiche Attribute besitzen, und dass die Differenzen, welche bisher bei den letzteren aufgefasst waren, entweder irrig oder rein zufällig sind:

Von dem äusseren Ansehen (in welcher Beziehung man wohl ungleiche Form, Grösse und Farbe der Stücke zur Unterscheidung aufführt, worin aber bei beiden Arten keine feste Anhaltepunkte bestehen) erwähnt Flückiger speciell nur die Risse in den Stücken, welche man bekanntlich eigentlich auffallend nur an dem rein weissen Gummi arabicum in immer grösserer Menge auftreten sieht, und räumt dabei ein, dass das Senegalgummi allerdings weniger rissig sey, hat aber gefunden, dass das letztere einigermaassen die Eigenschaft des arabischen Gummi's erlangt, wenn man es einige Zeit einer Temperatur von +60 bis 80° aussetzt.

Die von Hallier & Ludwig in ihrem Lehrbuche der Pharmacie III, 579 gemachte Angabe, dass das Senegalgummi hygroscopischer sey und unter Wasser eine zitternde Gallert bilde, konnte Flückiger nicht bestätigt finden, und ist auch von Ludwig selbst in einer Notiz dazu zurückgenommen worden. Nach mehrtägigem Verweilen in einer Temperatur von +100° erlitt das Senegalgummi keinen grösseren Verlust, wie das arabische Gummi, nämlich 13,5 bis 14 Procent, und mit gleich vielem Wasser gaben beide Gummiarten eine völlig gleiche schleimige Lösung.

Die hier und da gemachte Angabe, dass das Senegalgummi in der Wärme erweiche, fand Flückiger bei grösseren Stücken wohl zutreffend, aber nur abhängig von der geringeren Zerklüftung, in Folge welcher das Wasser bei rascher Erhitzung dampfförmig zurückgehalten werde und an geeigneten Stellen eine teigige Masse erzeuge, bis schliesslich das Wasser entweiche und das Gummi in lauter spröde und rissige Bruchstücke zerfalle.

Flückiger hat ferner durch Versuche ermittelt, dass die Lösung von 1 Theil des bei +100° getrockneten Senegalgummi's in 2 Theilen Wasser 1,1472 spec. Gewicht bei +15°,5 hat, während eine eben so starke Lösung von arabischem Gummi 1,149 spec. Gew. besitzt, und dass die Lösung beider Gummiarten von derselben Stärke mit dem Wild'schen Polaristrobometer in einer 50 M.M. langen und 6,156 C.C. fassenden Röhre genau eine Rotation von 5° nach Links zeigt. Andere Gummiarten zeigten eine davon mehr oder weniger abweichende Rotation, so dass man dadurch dieselben unterscheiden kann, wie ich am Schluss dieses Artikels hinzufügen werde.

Flückiger glaubt mit diesen Beweisen, denen sich leicht noch andere hinzufügen liessen, die Identität des arabischen und senegalischen Gummi's genügend dargethan zu haben, und er verlangt bei einer etwaigen Nachprüfung eine vorherige Versicherung,

dass man zu derselben keine Stücke von anderen Gummiarten verwende, welche jenen ja nicht selten beigemischt würden. —

Nachdem diese Identität hierdurch nun wohl erwiesen zu seyn scheint, gebührt dem die Hauptrolle spielenden Gummi von der Acacia Verek auch wohl ein neuer Name, um die unrichtigen Begriffe von Gummi arabicum und Gummi Senegal, wie schwer es gewiss auch erreichbar seyn wird, aus der Praxis zu entfernen. Flückiger hat sich nicht darüber ausgesprochen. Nach der Stammpflanze ist kein angenehmer Name abzuleiten, und bei der grossen Anzahl von Gummiarten scheint es sich zur Vermeidung von Missverständnissen vielleicht zu empfehlen, wenn man das Gummi von der Acacia Verek speciell

Gummi officinale nennen, die zahlreichen Varietäten davon nach der Farbe unterscheiden, demnach die für die Receptur allein nur zulässige Varietät mit „Gummi officinale album" und die übrigen mit G. off. flavum etc. bezeichnen würde. —

Zu dieser Arbeit war Flückiger durch ein Sortiment von Gummiarten veranlasst worden, welches die Firma A. Doris et C. in Bordeaux auf der Pariser Weltausstellung im Jahr 1867 aufgestellt hatte, und welches ihm von dieser dazu überlassen wurde. Dieses Sortiment betraf das westafrikanische Gummi, welches wir bisher Gummi Senegal nannten, und wird wie es scheint fast ausschliesslich dem Hafen von Bordeaux zugeführt in *natureller* Waare, aus der dann durch Auslesen (Triage) vorzugsweise von der genannten Firma zu den Arten sortirt, welche davon in den Kleinhandel gesetzt werden, und von denen Flückiger das Folgende angibt:

1) *Gomme blanche* bildete kugelige, eiförmige, unregelmässig verlängerte, zum Theil wurmförmig gekrümmte, bis 4 Centimeter lange Stücke, meist schwach gelblich mit einem kaum bemerkbaren Stich ins Röthliche, selten farblos. Die Risse mehr oder weniger spärlich vorhanden und nur die oberste Schicht durchsetzend, im Innern durchsichtig. Die wurmförmigen Stücke zeigten nicht selten Streifung und Schichtung, aber bei weitem nicht so wie der Traganth. Das Pulver davon war rein weiss und erscheinen daher grössere Stücke durch Abreibung leicht weiss bestäubt. Ist daher im Aeusseren vom weissen ostafrikanischen Gummi ganz auffallend verschieden.

2) *Gomme blonde* war der vorhergehenden Art ähnlich, aber etwas dunkler und runzlicher.

3) *Petite blanche* betraf kleinere, nicht dunklere, sondern durchschnittlich mehr weisse Stücke wie die in Nr. 1.

4) *Petite blonde* bildete kleinere (höchstens 1 Centimeter grosse) und etwas hellere Stücke wie die in Nr. 2.

5) *Gros grabeaux*
6) *Menus grabeaux* } Grus und staubförmig.
7) *Poussiere de Gomme*

8) *En Sorte, en bas du fleuve* umfasste hellere und dunklere, kugelige bis wurmförmige Stücke mit ansitzenden Rindenstückchen.

9) *Gomme vermicellée blanche* bildete auffallend wenig gefärbte, höchstens gelbliche, nicht röthliche, meist 1/2 Centimeter dicke, wurmförmige Stücke.

10) *Galam en sorte* kann als ein Gemenge von Nr. 3 mit etwas von Nr. 2 und von Nr. 9 angesehen werden.

11) *Baquaques ou marrons rôtis* betrifft das Gummi, welches Guibourt als *Gomme lignirode* beschrieben hat, und bei dessen Erzeugung derselbe eine Mitwirkung von Insecten anzunehmen geneigt ist, wiewohl weder er noch jetzt auch Flückiger in den allerdings häufig vorkommenden grossen und kleinen Höhlungen der Stücke Spuren von Insecten aufzufinden vermochten. Flückiger nennt es *Trümmergummi* und es betrifft zähe Knollen oder Stalactiten, welche aus mehr oder weniger mit Gummi überzogenen, verklebten oder mehr oder weniger durchdrungenen Rindenstückchen oder Gewebetrümmern, die hauptsächlich dem Bast der Rinde angehören, bestehen. Die Farbe derselben ist gelblich bis schwärzlich braun. Wasser löst davon circa 73 Procent eines für technische Zwecke nicht zu verachtenden Gummi's auf, mit Zurücklassung eines mit Bohr- oder Sägemehl zu vergleichenden groben Pulvers, worin Flückiger unter einem Mikroscop dann nur Bastfasern und andere Gewebselemente erkennen konnte, und scheint ihm die Zertheilung derselben durch eine weit gehende Gummosis hervorgerufen zu seyn, d. h. durch eine ausgedehnte Verflüssigung des Rindenparenchyms, wodurch die länger widerstehenden prosenchymatischen Zellen isolirt, gleichsam zertrümmert und später beim Eintrocknen des Gummi's verklebt werden. In dem naturellen westafrikanischen Gummi findet sich diese Art sehr reichlich und kann wegen der Grösse ihrer Stücke leicht ausgelesen werden. Und endlich

12) *En sorte Salabréda* oder *Sadabreida,* wird auch *Gomme friable* genannt, und ist bereits von Soubeiran (Jahresb. f. 1857 S. 77) beschrieben worden. Flückiger fand die ihm zugekommene Probe der unter Nr. 10 angeführten Art ähnlich, aber mit vorwaltenden grusförmigen röthlichen Stücken und Knollen von Nr. 11 gemengt. — Nach amtlichen Berichten von den französischen Colonien im westlichen Afrika soll diese Gummiart von der *Acacia albida* Del. gewonnen werden, aber weder Guillemin & Perrottet noch Schweinfurth erwähnen, dass von diesem bis 100 Fuss hoch werdenden sowohl im Nil- als auch im Senegalgebiete vorkommenden Baum ein Gummi gewonnen werde.

Dass dem naturellen westafrikanischen Gummi (Senegal) gewöhnlich auch ganz fremde Körper, namentlich *Bdellium* (vrgl. S. 131 dieses Berichts), beigemengt gefunden und ausgelesen werden, ist längst bekannt und auch oben schon berührt worden.

Oben habe ich bereits erwähnt, dass Flückiger einige andere Gummisorten von dem ost- und westafrikanischen Gummi sehr verschieden gefunden habe. Sie betreffen zwei in Indien gebräuchliche, auch von der Pharmacopoea of India (Jahresb. für

1868 S. 3 Nr. 11) aufgenommene, und uns kaum mehr als dem Namen nach bekannte Sorten, nämlich das Gummi von der

Azadirachta indica Juss. einer ostindischen Meliacee. Dasselbe löst sich in seiner doppelten Gewichtsmenge heissem Wasser zu einer ganz steifen Gallert, und bildet erst mit dem 8fachen Gewichte Wasser einen immer noch sehr consistenten, aber ganz gleichförmigen Schleim, der 1,043 spec. Gewicht hat, im Polaristrobometer um 6°,6 nach Links rotirt, und wohl durch Eisenchlorid, aber weder durch kieselsaures Kali noch Borax und Bleizucker gefällt wird. Und das Gummi von der

Feronia elephantum Corr. einer ostindischen Aurantiee. Es gibt mit wenig Wasser eine dicke und nicht recht durchsichtige Lösung, aber mit der 4fachen Menge Wasser eine Flüssigkeit, welche im Polaristrobometer nur um 0°,4 nach Rechts rotirt, und durch Bleizucker fast vollständig ausgefällt wird.

An diese schöne Arbeit schliesse ich noch Mittheilungen über einige Gummiarten, die nur eine technische Bedeutung haben, aber den officinellen Sorten beigemischt vorkommen können:

Gummi Senaar ist nach Schlosser (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins VII, 209) dem Gummi arabicum am ähnlichsten und findet daher eine starke Verwendung und dadurch das Gummi arabicum eine entsprechende Verminderung seines Preises. Nach ihm ist es ferner keine geringere Sorte von Gummi arabicum, sondern wahrscheinlich anderen Ursprungs, und man kann es davon durch Bleiessig auf folgende Weise unterscheiden:

Werden 3 Grammen *arabisches Gummi* in 15 Grammen Wasser gelöst und die Lösung mit 30 Grammen des nach der Oesterr. Pharmacopoe aus 6 Unzen Bleizucker, 3 Unzen Bleiglätte und 3 Pfund Wasser bereiteten Bleiessigs unter stetem Umrühren vermischt, so erhält man einen Brei, woraus auf einem Filtrum in etwa 1 Stunde 18 bis 20 Grammen einer kaum opalisirenden Flüssigkeit abtropfen. Versetzt man darauf 6 Grammen von diesem Filtrat mit 5 Grammen Wasser und 1½ Grammen Ammoniakliquor von 0,96 spec. Gewicht, so bleibt die Mischung nahezu klar, und was sich im Verlauf von 12 Stunden etwa daraus absetzen sollte, würde kaum ¼ Centimeter in seiner Höhe betragen. Das

Gummi Senegal verhält sich bei demselben Versuche völlig gleichmässig, wodurch die nach Flückiger im Vorhergehenden mitgetheilten Angaben eine neue Bestätigung erhalten. Dagegen gibt

Das *Senaargummi* unter denselben Umständen ein milchiges Filtrat, wovon 18 bis 20 Grammen erst in Zeit von 24 Stunden abtropfen und welches durch ein neues Filtrum rascher und klar durchgeht. Versetzt man dann 6 Grammen von diesem klaren Filtrat mit 5 Grammen Wasser und 1½ Gramm Ammoniakliquor, so erstarrt die Mischung zu einer weissen gelatinösen Masse.

Moringa-Gummi ist eine neue Gummi-Sorte, welche Wiesner & Beckerhinn (Polyt. Centralblatt 1869 S. 1278) sehr genau untersucht und beschrieben haben. Es ist das Product von der ***Mo-***

ringa pterigosperma, einer in Indien so verbreiteten Moringee, dass das genannte Gummi zu industriellen Zwecken eben so reichlich als billig exportirt werden könnte. In seiner Beschaffenheit reiht es sich an die Traganthsorten, unterscheidet sich aber wesentlich davon, dass es gar keine Stärkekörnchen einschliesst.

Es bildet meist rundliche und glatte Klumpen, aber auch fadenartige bis 4 Centimeter lange Stücke, welche der Länge nach gestreift sind und den wurmförmigen Stücken von Senegalgummi ähnlich aussehen. Alle Stücke haben eine dunkle Farbe von röthlichbraun bis braunschwarz, nur wenig durchscheinend, auf dem Bruch eben und fettglänzend, aber bald matt werdend. Die Härte ist etwas grösser wie beim Gummi arabicum, ist aber weniger spröde, nicht so zähe wie Traganth und lässt sich leicht pulvern. Unter einem Mikroscop zeigt es eine so deutliche zellige Structur, wie selbst Traganth nicht, so dass es also kein Secret ist, sondern offenbar ein Metamorphosen-Product ganzer Gewebsmassen der Rinde, gleichwie der Traganth, von dem es sich aber durch den Mangel an Stärkekörnchen unterscheidet und vielmehr mit dem Kutera-Gummi verglichen werden könnte. Die *inneren* Schichten der Zellenmembranen bestehen aus in Wasser nur aufquellbarem Gummi und sind ausgezeichnet gut erhalten, die *äusseren* Schichten dagegen setzen sich zum grössten Theil aus löslichem Gummi zusammen und verschwinden bald, wenn man den zu untersuchenden Schnitt in Wasser bringt. Bei der quantitativen Untersuchung wurden darin nach Procenten gefunden:

In Alkohol lösliche Bestandtheile	8,30
Vom Rückstand lösen sich in Aether . .	7,85
Vom neuen Rückstand lösen sich in Wasser	24,25
In Alkohol, Aether und Wasser unlöslich .	43,86
Wasser	11,71
Asche der ursprünglichen Substanz . . .	1,81

Aus dem mit Alkohol und Aether erschöpften Rückstande zog Wasser ein mit dem Gummi im Traganth übereinstimmendes Gummi und, was man in Gummiarten noch nicht gesucht und gefunden hat, etwas *Dextrin* aus.

Wasser bildet direct mit dem Moringagummi eine braune Lösung, worin Bleizucker einen fleischfarbigen Niederschlag gibt. Der in Alkohol, Aether und Wasser nicht lösliche Rückstand löst sich grösstentheils in Kalilauge und, was sich löst, ist im Wesentlichen Bassorin, und der auch in Kalilauge nicht lösliche Rest ist Zellstoff.

Perugummi. Beckerhinn (Polyt. Centralblatt 1869 S. 1278) bestätigt, was über diese Drogue im vorigen Jahresberichte S. 173 nach Liecke mitgetheilt worden ist, dass sie also kein exsudirtes Gummi betrifft, sondern ein gemahlenes parenchymreiches Organ, wahrscheinlich ein pulverisirtes knollenförmiges Rhizom von einer noch unbekannten Pflanze ist (ähnlich den Orchisknollen und der Radix Corniola — Jahresb. für 1865 S. 87 —). Unter einem Mikroscop erkennt man darin unverändertes Zellgewebe, sparsam

kleine Stärkekörnchen und zahlreiche Krystalle von oxalsaurem Kalk. Das Pulver ist ferner reich an in Wasser löslichen und darin nur aufquellbaren Gummi. Die quantitative Analyse ergab nach Procenten:

In Wasser lösliches Gummi	21,27
In Alkohol lösliche Stoffe	48,69
In Aether lösliche Substanzen	4,16
In Wasser, Alkohol u. Aether unlösliche Stoffe	4,25
Wasser	12,72
Asche	4,82

Von dem unveränderten Pulver löst Wasser 72,54 Proc. auf, die aber nur theilweise Arabin sind.

b. Pharmacognosie des Thierreichs.

Classis: Mammalia.

Ordo: Prensiculantia.

Castor Fiber. Bei Gelegenheit einer abverlangten Begutachtung eines für verfälscht gehaltenen *Bibergeils* hat Hager (Pharmac. Centralhalle X, 57) *sibirisches* und *canadisches* Bibergeil verschiedenen Reactionsprüfungen unterworfen und darauf gestützt die folgenden Differenzen zwischen beiden Sorten vorgelegt:

1. Das *canadische* Bibergeil schmeckt bedeutend schwächer und weniger scharf, wie das *sibirische*, welches besonders hinten im Gaumen ein längeres Brennen hervorbringt.

2. Das *canadische* Bibergeil enthält viel weniger Castorin, wie das *sibirische*. Was Hager hier Castorin nennt, betrifft den Antheil des Bibergeils, welchen Petroleumäther (Jahresb. für 1864 S. 121 und für 1866 S. 342) zugleich mit flüchtigem Oel daraus auszieht. Zur Bestimmung desselben wird das gepulverte Bibergeil durch wiederholtes Behandeln unter gelindem Erwärmen mit dem Petroleumäther erschöpft, die Auszüge gemeinschaftlich in einer geeigneten und vorhin tarirten Schale verdunsten gelassen, diese dann gewogen und ihr eignes Gewicht abgezogen. Vom sibirischen Bibergeil bekam Hager auf diese Weise 4,6 und vom canadischen nur 1,98 Proc. Castorin + ätherischem Oel. Wäre das Bibergeil in beiden Sorten mit einem in dem Petroleumäther löslichen Harze und anderen Stoffen verfälscht, so würden begreiflich auch diese Körper mit ausgezogen und sie das Gewicht des Rückstandes um so viel vergrössern, als sie zugesetzt worden waren.

3. Wird der Rückstand vom Bibergeil nach dem Erschöpfen durch Petroleumäther mit Chloroform extrahirt, so lässt dasselbe beim Verdunsten eine braungelbe oder braune Harzmasse zurück,

welche von dem *canadischen* Bibergeil hart und schwach im Geruch, von *sibirischem* dagegen klebrig ist und den specifischen Geruch dieses Bibergeils selbst auffallend besitzt.

4. Uebergiest man das gepulverte Bibergeil mit etwas Alkohol und dann mit verdünnter Salzsäure, so sieht man nur kleine Bläschen von Kohlensäure ohne Aufschäumen sich entwickeln, und lässt man dann die Mischung 10 bis 20 Stunden ruhig stehen, so ist die über dem *canadischen* Bibergeil klar gewordene Flüssigkeit nur weingelb oder wie helles Bier gelbbraun, dagegen die über dem *sibirischen* weit intensiver, dunkelbraun oder rothbraun. Von beiden gibt die abfiltrirte und mit Ammoniak neutralisirte Flüssigkeit mit oxalsaurem Ammoniak einen reichlichen Niederschlag von oxalsaurer Kalkerde.

5. Wird das pulverisirte Bibergeil mit Ammoniakliquor übergossen und mehrere Stunden lang damit maceriren gelassen, so zeigen sich die geklärten Auszüge von beiden Sorten klar, aber der von *canadischem* Bibergeil curcumagelb und der von dem *sibirischen* noch einmal so intensiv dunkel gefärbt. Beide Auszüge trüben sich durch Wasser nicht, aber wohl beim Uebersättigen mit Salzsäure, jedoch so, dass sich in der farblos werdenden Flüssigkeit nach einigen Minuten fadige braune Flocken zeigen, so dass die Abscheidung eines auf der Oberfläche sich ansammelnden rahmartigen oder eines sich zu Boden setzenden schweren Niederschlags eine Verfälschung andeuten würde.

6. Die vor etwa 50 Jahren von Kohli angegebene und ziemlich in Vergessenheit gerathene Unterscheidungsprobe ist nach Hager doch nicht so schlecht befunden worden, um neben den anderen Prüfungen eine völlige Beiseitstellung zu verdienen. Sie besteht nämlich darin, dass man den Auszug des Bibergeils durch Weingeist mit Wasser bis zur Lactescirung versetzt und darauf Ammoniakliquor zufügt, wodurch er vom *sibirischen* Bibergeil sofort wieder klar wird, aber vom *canadischen* mehr oder weniger trübe bleibt.

Diese Prüfungen sowohl, wie die äussere und innere organische und physikalische Beschaffenheit des Hager vorgelegten Bibergeilsacks wiesen aus, dass er ein unverfälschter sibirischer Sack war.

Classis: Annulata.

Ordo: Abranchia.

Sanguisuga officinalis. Die Anwendung des sogenannten irländischen Perlmooses (Carragheen) zur Conservirung der Blutegel ist von einem Practiker F . . . . (Pharmac. Zeitung 1869 Nr. 71 S. 432) experimentell geprüft und wegen der folgenden Resultate gewiss sehr beachtenswerth befunden worden: durch Anwendung des Carragheens 1) hört auch während der heissesten Jahreszeit die

Sterblichkeit der Blutegel so gut wie ganz auf, und 2) werden erkrankte Egel, besonders solche, bei denen die vorher breite Saugscheibe zusammengeschrumpft ist, dadurch wieder kräftig und saugfähig.

Die Prüfung geschah auf die Weise, dass F.... 100 Stück Blutegel in einem geeigneten und 3 Pfund Wasser fassenden Glashafen mit 2 Pfund Wasser übergoss und 2 Hände voll Carragheen hineinbrachte, nun jeden zweiten Tag das trübe gewordene Wasser abgoss, dasselbe durch frisches Wasser ersetzte und damit tüchtig umschwenkte, wobei die Egel durch die Reibung an den Glaswänden und an dem Carragheen gereinigt wurden, bis sich schliesslich das Carragheen völlig abgesetzt hatte, und nun wieder frisches Wasser aufgegossen wurde.

Ein anderer Practiker B... (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXII, 26) hat diese Aufbewahrungsweise ebenfalls sehr empfehlenswerth befunden. Er erneuerte das Wasser jedoch alle Tage, und hatte seit 10 Wochen keinen Verlust an Egeln zu beklagen, wie solches bei allen anderen versuchten Aufbewahrungsmethoden der Fall gewesen war. Die Egel blieben vollkommen gesund und saugkräftig.

Hegg (Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1869 S. 341) glaubt die Ursache der so viel beklagten Sterblichkeit der Blutegel hauptsächlich darin suchen zu müssen, dass man sie ihren natürlichen Verhältnissen widersprechend aufbewahre, namentlich in zu kleinen Gefässen mit zu engmaschigen Leinen überbunden, worin die Thiere zu wenig Wasser und Luft haben und beide Medien zum Leben bald verdorben werden; ferner in Glasgefässen mit glatten Wänden und häufig ohne sonst etwas darin, woran sie abgesonderten Schleim abstreifen könnten etc. etc., geschweige dass man ihnen häufig gar keine andere Nahrung bietet, wie Wasser!

Hegg hat daher durch die folgende Behandlung auch immer die besten Resultate erzielt:

Man setzt die Egel in einen mehr flachen als hohen hölzernen Zuber, welcher unten mit einem Zapfen versehen ist, um das Wasser dadurch ablassen und dann durch neues ersetzen zu können, und damit die Egel nicht in das Rohr des Zapfens kriechen, ist die Mündung desselben im Innern des Zubers mit einem Drahtgitter überzogen. Dann zieht man eine angemessene Anzahl von Schilfrohrpflanzen (Arundo Phragmites) aus Teichen oder Sümpfen auf, schneidet die Stengel etwa 4 bis 5 Zoll über der Wurzel ab und setzt sie sammt Wurzeln und anhängender Schlammerde in die Zuber neben einander, füllt den Zuber mit gutem Flusswasser bis zu $^1/_2$ höchstens $^3/_4$ an (aber so, dass auf allemal 100 Blutegel zum Wenigsten 5 Maass Wasser kommen), und setzt nun die Egel hinein. Dann wird der weite Zuber mit möglichst und so weitmaschigem Leinen überbunden, dass die Egel eben nur nicht durchschlüpfen können. Hat man einen grossen Zuber so hergestellt, bei dem das Abbinden und Wiederaufbinden des Leinwands umständlich ist, so macht man in der Mitte desselben ein so gro-

sses rundes Loch, dass man zum Herausnehmen der Egel mit dem Arm bequem durchkommen kann, und überdeckt dieses Loch mit einem runden Teller, der, wenn es nöthig erscheinen sollte, auch mit einem anderen Gegenstande beschwert werden kann.

Auf diese Weise ist ein natürlicher Sumpf hergestellt, worin die Egel ganz naturgemäss leben und sich bewegen können, zumal ihnen auch dem Schilfrohr mitgefolgte zahlreiche Wasserthierchen als Nahrung zu Gebote stehen.

Durch die Wechselwirkung des pflanzlichen und thierischen Lebens bleibt auch das Wasser länger gut, so dass man es wöchentlich im Sommer nur 2 bis 3 und im Winter selbst nur einmal zu erneuern hat, indem man es einfach unten abzapft und oben neues wieder aufgiesst.

Erst nach Verbrauch der eingesetzten Egel muss der Zuber wieder gereinigt, die Schilfrohrpflanzen erneuert und das Leinen gewaschen werden, ehe man neue Egel einsetzt.

Torf, Steine, Lehm etc. leisten nicht, was hier das vegetirende Schilfrohr bewirkt, und das (wie im Vorhergehenden) empfohlene Caragheen bietet den Egeln wohl Nahrung, hat aber den Nachtheil, dass das Wasser dadurch rasch verdirbt etc.

Unter den erwähnten Bedingungen hat Hegg kein Sterben der Egel beobachtet, ja selbst erkrankte Egel sich rasch wieder erholen gesehen.

Hirudo quinque-striata Schmarda ist eine neue *Blutegelart*, welche nach dem „Pharmac. Journ. and Transact. 2. Ser. XI, 36“ in jüngster Zeit aus Australien nach London gekommen ist, in Folge einer Speculation, die aber kein besonderes Glück machen dürfte, da gegenwärtig viel weniger Blutegel angewandt werden wie sonst. Dieser Egel hat nur 5 dunkelgrüne Rückenstreifen auf gelbem Grunde. Der Bauch (belly) ist gelb.

Classis: Insecta.

Ordo: Hemiptera.

Coccus Cacti. Die *Cochenille* hat Himmelmann (der Apotheker IX, 48) betrügerischer Weise wiederholt mit 8 bis 25 Proc. Schwerspathpulver so sinnreich verfälscht gefunden, dass dasselbe aussen daran eigentlich nicht zu erkennen war. Dieses Pulver war daran mit einem Bindemittel befestigt (nicht auch zur Verdeckung vorher gefärbt?). Diese Verfälschung bestimmte er aus dem Rückstande, welchen die Cochenille beim Verbrennen zurückliess. Die Einäscherung der verkohlten Cochenille ist sehr schwer, kann aber mit Hülfe von salpetersaurem Ammoniak sehr erleichtert und beschleunigt werden. Von dem erhaltenen Rückstande zog Himmelmann dann so viel Asche ab, wie echte Cochenille selbst gibt, nämlich etwa $1^1/_2$ Procent.

Mène (Compt. rend. LXVIII, 666) hat 4 verschiedene *Cochenillsorten* auf ihre Bestandtheile quantitativ analysirt, wobei es ihm insbesondere darum zu thun war, den Gehalt an Farbstoff und dadurch ihren Handelswerth festzustellen. Die Resultate weist die folgende Uebersicht, worin (a) die Cochenille von *Guatemala*, (b) die von den *Canaren*, (c) die sogenannte *Todte* (Mortes) und (d) die von *Java* betrifft, nach Procenten aus:

	(a)	(b)	(c)	(d)
Wasser und Verlust	4,700	6,060	4,135	8,033
Stearin	8,155	10,131	3,090	4,255
Margarin (Palmitin)	8,451	8,293	3,007	3,108
In HO lösliche Substanzen	13,208	10,031	30,674	17,617
In HO unlösliche "	6,172	6,004	12,712	14,159
Stickstoffhaltige "	7,115	7,152	15,145	12,182
Farbe gebende "	48,823	49,007	26,172	33,795
Asche	3,376	3,322	5,065	6,210

Die Asche derselben enthielt Kali, Kalk, Phosphorsäure und Chlor. Die besten Sorten ergeben sich daraus von selbst, und sind dieselben auch schon immer bevorzugt gewesen.

Auf Guatemala soll man auch Versuche anstellen, um den grossen Gehalt an Fett technisch zu verwerthen, mit welchem Erfolg ist jedoch noch nicht bekannt.

Coccus Ilicis. Die sogenannten *Kermesbeeren* hat Mène (Compt. rend. LXVIII, 666) auf ihre Bestandtheile, insbesondere auf ihren Gehalt an Farbstoff quantitativ analysirt, um den Handelswerth der verschiedenen Sorten davon festzustellen, welche betrafen (a) die von *Chine-Vert*, (b) die aus der *Provence*, (c) die aus *Spanien* und (d) die aus *Polen*. Die Resultate weist folgende Uebersicht nach Procenten aus:

	(a)	(b)	(c)	(d)
Wasser und Verlust	7,214	6,435	6,855	6,217
Stearin	3,108	2,925	2,935	3,120
Margarin (Palmitin)	1,435	1,409	1,517	2,006
In Wasser lösliche Stoffe	25,965	30,248	33,841	37,755
In Wasser unlösl. Stoffe	12,735	11,728	11,892	14,445
Stickstoffhaltige Körper	15,355	14,915	14,925	13,277
Farbe gebende Substanzen	26,955	24,190	20,975	15,100
Asche	6,233	8,150	7,060	8,080

Hiernach würden die Chine-Vert die besten und die aus Polen die werthlosesten seyn.

Classis: Phytozoa.

Achilleum lacinulatum Schweigger (Spongia officinalis L.). Hauptsächlich auf die gründlichen Erforschungen von Bowerbeck (Philosophical Transactions 1858 u. 1862) und von Schmidt (die Spongien des Adriatischen Meeres 1862 mit Supplementen von 1864, 1866 u. 1868) gestützt hat Fristedt (Upsala Läkareförenings För-

handlingar IV, 208) die beiden schon oft ventilirten Fragen verhandelt: gehört der *Badeschwamm* dem Pflanzen- oder Thierreich an? sind die Sorten desselben im Handel nur Varietäten von einerlei Species oder haben wir sie als verschiedene Species von einerlei Genus zu betrachten?

In der *ersten* Beziehung tritt Fristedt nach einer ausführlichen Darstellung der Resultate, zu welchen Bowerbank, Schmidt und Kölliker bei ihren anatomischen und physiologischen Forschungen darüber gekommen sind, der Ansicht derselben bei, nach welcher der Badeschwamm dem Thierreiche angereiht werden muss.

In der *zweiten* Beziehung haben wir nach Schmidt die von Linne aufgestellte Gattung

Spongia wieder anzunehmen und die verschiedenen Sorten des Badeschwammes im Handel von den folgenden Spongia-Arten abzuleiten:

Spongia mollissima Schmidt liefert den feinsten Schwamm, wie er namentlich zu Spongia cerata angewandt werden muss.

Spongia zimocca Schmidt ist ein ebenfalls sehr feiner Schwamm aus dem griechischen Archipelagus.

Spongia equina Schmidt betrifft den groben sogenannten Pferdeschwamm aus dem nordafrikanischen Fahrwasser.

Spongia adriatica Schmidt liefert den nach der Herkunft sogenannten Dalmatiner Schwamm, wozu

Spongia quarnerensis Schmidt als eine noch zweifelhafte Art beim Einsammeln mit verwandt und

Spongia nitens Schmidt vielleicht auch noch mit eingesammelt wird.

Ueber den Ursprung der sogenannten *Bahama*-Schwämme konnte Fristedt keine Nachweisung auffinden.

c. Pharmacognosie des Mineralreichs.

Hydroborocalcit und *Boronatrocalcit*. Eine ähnliche Arbeit, wie Lunge (Jahresb. für 1866 S. 192), ist von Graeger (N. Jahrbuch für Pharmac. XXXI, 291) mit diesem von Hayes bei Iquique in Peru entdeckten und seit etwa 1848 zur Bereitung von Borsäure und Borax allmälig immer massenhafter eingeführten Mineral ausgeführt und mitgetheilt worden. Aus den Analysen von Hayes, Ulex, Helbig, Reichardt, Kraut und Lunge folgte offenbar, dass das Mineral im Wesentlichen wohl borsaurer Kalk ist, dass aber dasselbe keine constante Zusammensetzung besitzt und ausserdem Glauberit, Chlornatrium, Chlorcalcium, Gyps etc. in seine Substanz chemisch und mechanisch aufnimmt, woraus sich auch die hier nicht mitgetheilte Fehde darüber zwischen Kraut (Archiv der Pharmac. LXII, 25 und LXXVIII, 215) einerseits und Lunge (Annal. der Ch. u. Pharm. CXLI, 379) anderseits begreif-

lich stellt. Zum Belege mögen hier die wichtigsten Formeln für die Zusammensetzung desselben übersichtlich Platz finden:

Hayes	$=\dot{Ca}\dddot{B}^2+6\dot{H}$
Ulex	$=\dot{Na}\dddot{B}^2+\dot{Ca}^2\dddot{B}^3+10\dot{H}$
Helbig	$=(\dot{Ca}^3,\dot{Na},\dot{H}^4)+8\dddot{B}+18\dot{H}$
Reichardt	$=\dot{Ca}\dddot{B}^4+10\dot{H}$
Kraut	$=(\dot{Na},\dot{Ca}^2)+5\dddot{B}+15\dot{H}$
Lunge	$=2\dot{Na}\dddot{B}^2+5\dot{Ca}\dddot{B}^2+42\dot{H}$
Rammelsberg	$=(\dot{Na},\dot{Ca}^2)+6\dddot{B}+18\dot{H}$

in welche Formeln sonst noch darin gefundene Körper, wie Chlorcalcium, Chlornatrium, salpetersaures Natron, schwefelsauren Kalk, Glauberit ($=\dot{Na}\dddot{S}+\dot{Ca}\dddot{S}$), Talkerde, Mangan und Kieselerde, als mechanische Einmengungen betrachtet, nicht mit aufgenommen worden sind, da man sie in ungleicher Menge und nicht immer sämmtlich darin fand. — Salvetat, Director der Porcellanfabrik zu Severs fand darin nach Procenten:

Borsäure	12,11	Schwefelsaures Natron	19,61
Kalk	16,32	Chlornatrium	4,21
Wasser	41,25	Erdige Substanzen	8,00,

woraus sich ohne Weiteres keine Formel entwickeln lässt. Graeger fand dagegen in seiner Probe:

Kalk	23,51	Borsäure	61,50	Schwefelsäure	1,25
Natron	5,20	Chlor	3,35	Unlösliches	5,94

=100,75. Der Ueberschuss =0,75 betrifft die dem Chlor äquivalente Menge von Sauerstoff. Daraus berechnet Graeger als nähere Bestandtheile in Procenten:

Borsaurer Kalk	52,39	Schwefelsaures Natron	1,06
Borsaures Natron	10,23	Chlornatrium	3,76
Wasser	28,33	Unlösliches	4,23

und danach die Zusammensetzungsformel für das eigentliche Mineral $=\dot{Na}\dddot{B}^2+6\dot{Ca}\dddot{B}^2+28\dot{H}$, welche ebenfalls einige der gefundenen Bestandtheile als fremde Körper ausschliesst und wiederum mit keinem Resultat seiner Vorgänger übereinstimmt. Die von Graeger angegebene Bereitungsweise von Borax aus irgend einer Sorte dieses Minerals werde ich weiter unten in der Pharmacie beim „Natron biboracicum" mittheilen.

Sassolin. Ueber die Gewinnung der im rohen Zustande sogenannten *Borsäure* (Jahresb. für 1846 S. 78) und über die natürlichen Salze derselben mit Natron und Kalk hat Henkel (Archiv der Pharmac. CLXXXVII, 57) verschiedene Mittheilungen zusammengestellt.

Succinum. Ueber den Ursprung des *Bernsteins* hat Fristedt (Upsala Läkareförenings Förhandlingar IV, 203) eine sehr interessante, auf frühere und neuere Angaben gegründete geschichtliche Abhandlung herausgegeben, die in ihrer Ganzheit gelesen werden muss.

d. Pharmacognostische Miscellen.

Arachis hypogaea. Ueber diese sehr merkwürdige Leguminose hat Flückiger (Archiv der Pharmac. CLXXXVII, 70) eine ähnliche Arbeit herausgegeben, wie über Sesamum indicum (Jahresb. für 1866 S. 63). Ich kann hier nur darauf hinweisen, dass die Samen derselben schon durch Pressen über 40 Proc. von dem Oel liefern, was man unter dem Namen *Erdnussöl* technisch und öconomisch verwendet, dass die Pflanze dazu in mehreren Ländern sehr ausgedehnt angebaut wird, und dass von jenem fetten Oel bereits grosse Massen im Handel vorkommen. Auch chemisch ist dieses fette Oel interessant, indem darin die beiden eigenthümlichen fetten Säuren mit Lipyloxyd verbunden vorkommen, welche Gössman darin entdeckt und *Arachinsäure* und *Hypogäsäure* genannt hat, und von denen in den vorhergehenden Jahresberichten schon häufig die Rede gewesen ist.

Atractylis s. *Carlina gummifera.* Die Wurzel dieser von griechischen und römischen Aerzten „Chamaeleon albus" und in späteren Zeiten *Mastixdistel* genannte und nach früheren Angaben sehr heftig und selbst tödtlich wirkende Synantheree ist von Lefranc (Jorn. de Pharm. et de Ch. 4. Ser. IX, 81) chemisch untersucht worden, und hat er darin gefunden:

Inulin 10 Procent,
Zucker 1,75 Procent,
Asparagin,
Scharfe balsamische Materie und
Atractylsaures Kali.

Die *Atractylsäure* ist für sich eine halbfeste, starrem Fett ähnlich aussehende Masse und hat insofern ein besonders chemisches Interesse, als sie eine mit einem den Zuckerarten angehörenden Körper gepaarte Schwefelsäure $= C^{60}H^{104}O^{20} + 4SO^3 + 3HO$ ist. Das Kalisalz derselben, welches in der Wurzel natürlich vorkommt, krystallisirt in farblosen, kurzen, dünnen, geruchlosen, specifisch bitter und etwas süsslich schmeckenden, prismatischen Nadeln und ist nach der Formel $2KO + C^{60}H^{104}O^{20} + 4SO^3 + HO$ zusammengesetzt. In einem Nachtrage dazu nennt Lefranc (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4. Ser. X, 325) die in diesem Salze enthaltene ganz eigenthümliche Säure

Carlininsäure, und aus einem Prioritätsstreit darüber zwischen ihm und Commaille (am angef. O. S. 379—387) geht hervor, dass der Letztere angeblich zwar schon 1854 die betreffende Wurzel untersucht und darin 10 bis 12 Proc. *Inulin*, unkrystallisirbaren *Zucker*, *Cynarin* und eine *Atractylsäure* gefunden hat, dass aber seine Abhandlungen darüber nicht veröffentlicht, sondern versiegelt der „Academie du médicine et de Sciences" übergeben (prendre date) worden sind, und dass das, was Commaille Atractylsäure

nennt, höchstens das angeführte Kalisalz gewesen seyn kann. Das Speciellere muss in den Abhandlungen nachgelesen werden.

Bei einer weiteren Verfolgung seiner Versuche mit dem in der Wurzel natürlich gebildet vorkommenden atractylsaurem Kali $= 2KO + C^{60}H^{104}O^{20} + 4SO^3 + HO$ hat Lefranc (Journ. de Pharm. et de Ch. 4. Ser. 467) gefunden, dass sich dieses Salz bei einer Behandlung mit verdünnter Salzsäure in *saures schwefelsaures Kali, Traubenzucker* und *Valeriansäure* spaltet, und dass es dadurch eine interessante Analogie mit dem myronsauren Kali (Jahresb. für 1863 S. 47) herausstellt, welches sich bekanntlich unter demselben Einfluss in saures schwefelsaures Kali, Traubenzucker und Senföl spaltet. Das Speciellere darüber wird Lefranc wohl bald nachfolgen lassen.

Cytisus Laburnum. Die im Jahresberichte für 1865 S. 90 angeführten, die giftigen Wirkungen des *Goldregens* begründenden beiden Basen: Cytisin und Laburnin sind von A. Husemann (N. Jahrbuch der Pharmac. XXXI, 193—213) erschöpfender, wie früher, chemisch untersucht worden und hat es sich dabei herausgestellt, dass das

Cytisin eine feststehende, wohl characterisirte und starke organische Base und nach der Formel $C^{40}H^{54}N^3O^2$ zusammengesetzt ist, dass aber das

Laburnin auf einer irrthümlichen Auffassung beruht, indem es bei seiner weiteren Prüfung sich als salpetersaures Cytisin zu erkennen gegeben hat.

Bis auf Weiteres muss eine speciellere Kenntnissnahme davon in der Abhandlung gesucht werden.

Beta vulgaris. In dem Safte der zur Fabrikation von Zucker dienenden Rübe hat Scheibler (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin II, 292 und 296) eine neue Base entdeckt und

Betain genannt. Dieselbe ist nach der Formel $C^{10}H^{22}NO^4$ zusammengesetzt, in Wasser so leicht löslich, dass 100 Theile davon 162 Theile Betain aufnehmen. Aus Alkohol ist sie in grossen, glänzenden und an der Luft zerfliesslichen Krystallen $= C^{10}H^{22}NO^2 + 2\dot{H}$ krystallisirbar. Sie ist geruchlos, schmeckt süsslich kühlend, reagirt neutral, bildet aber mit Säuren wohl characteristische Salze, z. B. mit Schwefelsäure und Salzsäure schön krystallisirende luftbeständige Salze, aber mit Salpetersäure ein in Nadeln anschiessendes zerfliessliches Salz. Wegen der leichten Löslichkeit in Wasser häuft diese Base sich in den Melassen an und dürfte daher in ganz reinem Rübenzucker nicht mehr zu finden seyn, während sie aus den Melassen vortheilhafter zu gewinnen ist, wie direct aus dem Rübensaft. Das Weitere über Darstellung und andere Eigenschaften muss aus der Abhandlung geschöpft werden.

Ausserdem hat er darin eine neue *Säure* entdeckt, welche der Asparaginsäure höchst ähnlich ist, aber nach den Resultaten der Analyse damit nur homolog seyn kann, vielleicht auch eine Aspa-

raginsäure, worin ein Theil Wasserstoff äquivalent durch Methyl substituirt worden ist.

Ferreira spectabilis. Von der im vorigen Jahresberichte S. 168 angeführten, durch Peckolt in einer Harzmasse aus dieser Dalbergiee entdeckten, von Geuther analysirten und nach der Formel $C^{36}H^{48}N^{2}O^{12}$ zusammengesetzt gefundenen, und

Angelin genannten organischen Base hat auch Gintl (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins VII, 32) eine Portion durch Vermittelung vom Apotheker Dittrich in Prag erhalten und sehr gründlich studirt. Sie war von Peckolt dargestellt worden, aber noch nicht rein, und Gintl hat sie daraus völlig isolirt und in zarten, rein weissen, biegsamen und seideglänzenden Nadeln erhalten, welche bei der Analyse sich nach der Formel $C^{20}H^{26}NO^{6}$ zusammengesetzt erwiesen. Das ziemlich abweichende Resultat dürfte sich daher wohl daraus erklären, dass Geuther's Präparat noch nicht gehörig rein war.

Die jetzt von Gintl gefundene Zusammensetzung des Angelins und alle von ihm damit erforschten Eigenschaften stimmen nun aber mit dem von Ruge (Jahresb. für 1865 S. 56) in dem Ratanhia-Extract gefundenen *Ratanhin* so überein, dass er das Angelin als damit völlig identisch erklärt (vrgl. S. 99—100 den Artikel „Krameria triandra“).

Ob nun aber dieses Angelin oder nun richtiger Ratanhin ein natürlicher Bestandtheil der lebenden Theile der Ferreira spectabilis, oder ein in der davon exsudirten Harzmasse secundär erzeugtes Verwandlungsproduct ist, darüber wagt Gintl noch nicht zu entscheiden. Sollte man aber dieses Angelin von jetzt an nicht zweckmässiger

Ferreirin nennen, um uns die Auffassung seines Vorkommens zu erleichtern, zumal das damit identische Ratanhin nicht der Krameria triandra, sondern vielleicht dieser Dalbergiee natürlich angehört?

Thevetia neriifolia L. (Cerbera thevetia L.). In dem Samenkern aus der Steinfrucht dieses den Apocyneen angehörigen, auf den Antillen, in Neugranada, Peru und auf Java wachsenden und in Ostindien angebauten strauchartigen Baums hat De Vry ein Glucosid entdeckt und zur genaueren chemischen Prüfung Prof. Blas (N. Jahrbuch für Pharm. XXXI, 1) übergeben, der dasselbe

Thevetin nennt und die Resultate seiner Untersuchung desselben mittheilt. Aus den Samenkernen kann man 41 Procent fettes Oel durch Auspressen erhalten, und der Presskuchen liefert von dem Thevetin 4 Procent.

Das Thevetin ist ein weisses, aus kleinen glänzenden Flimmern bestehendes Pulver, krystallisirt auch in schiefen Prismen, ist geruchlos, schmeckt sehr bitter, löst sich in 122 Theilen Wasser, sehr leicht in Alkohol, aber nicht in Aether, die Lösungen reagiren neutral, und ist nach der Formel $C^{54}H^{84}O^{24}+6\dot{H}$ zusammen-

gesetzt. Durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure verwandelt es sich in Traubenzucker und in

Theveresin $= C^{48}H^{70}O^{17} + 2\dot{H}$ dadurch, dass aus 1 Atom des Thevetins 2 Atome Traubenzucker und 5 Atome Wasser abgeschieden werden. Dasselbe ist ein weisses amorphes Pulver.

Pharmacologische Versuche haben ausgewiesen, dass sowohl das Thevetin als auch das Theveresin den narkotischen Giften angehören und dass die von der Pflanze selbst bekannten giftigen Wirkungen dem Thevetin zugeschrieben werden können. Da die Eingeborenen die Thevetia gegen Fieber anwenden, so scheint das Thevetin auch als Fiebermittel eine Bedeutung zu haben.

Bis auf Weiteres muss das Speciellere darüber in der Abhandlung nachgelesen werden.

Euphorbia Cyparissias. In den Blüthen dieser Euphorbiaart hat Höhn (Archiv der Pharmac. 2. R. CXL, 218) einen in feinen Nädelchen krystallisirbaren Farbstoff gefunden und denselben

Luteinsäure genannt, weil er sich mit Basen verbindet, und weil er ihn nach der Formel $C^{40}H^{40}O^{24}$ zusammengesetzt fand, und daher als Lutein $= C^{40}H^{28}O^{16}$ (Jahresb. f. 1856 S. 47) $+ 6HO$ und $+ 2O$ angesehen werden soll.

Sindoröl. Mit diesem Namen bezeichnet Maier (N. Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1869 p. 19—24 und 33—37) einen Balsam, welchen die Eingeborenen auf Borneo *Minjak Sindor* nennen und zur Heilung von Hautübeln mit Erfolg anwenden, und über welchen er nun verschiedene Mittheilungen macht und diesen auch die Resultate chemischer Prüfungen anschliesst. Aus den letzteren, sowie auch aus den Nachrichten darüber von dem Gouverneur Romswinkel und dem Controleur Meyer, und aus der Beurtheilung der mit eingesandten Stammstücke, Früchte und beblätterten Zweigen von Teijsmann folgt ganz entschieden, dass von diesem Balsam wenigstens 3 verschiedene Sorten unterschieden werden müssen, die einen eben so vielfach verschiedenen Ursprung besitzen, ungeachtet sie einerlei Namen führen. Aus den Angaben kann jedoch noch nichts Weiteres geschlossen werden, als *einerseits*, dass die 3 sie liefernden Bäume den „Dipterocarpeen" angehören und zwar 2 der Gattung *Sindora* und 1 der Gattung *Dipterocarpus*, ohne die Arten der ersteren und die der letzteren jetzt schon sicher feststellen zu können, und *anderseits*, dass die beiden Arten der Sindora, in dem Bezirk „Tanah-laoet" auf Borneo *Pohon-Sinampar* genannt, den eigentlichen *Sindorbalsam* liefern, und daher von Maier theils *Sindorbaum* theils *Sinamparbaum* genannt werden, während die fragliche Art von Dipterocarpus, in dem Bezirk *Amandit* auf Borneo *Tamboeran* genannt, zwar einen ähnlichen, aber wegen seines verschiedenen Ursprungs und seiner sonstigen Verschiedenheiten richtiger *Kroeingbalsam* zu nennenden Balsam gibt, daher sie Maier mit *Tamboeranbaum* bezeichnet.

Von den beiden Sindorabäumen ist keiner die *Sindora sumatrana* Miq., und da den Botanikern auf Borneo bereits *Dipterocarpus balsamifer*, *elongatus*, *marginatus*, *oblongifolius*, *quinquegonus*, *tampuran* und *lividus* bekannt geworden sind, so dürfte sich darunter wohl der Tamboeranbaum befinden, welcher 40 bis 50 Fuss hoch und 60 bis 70 Zoll im Durchmesser seyn soll.

Von dem wahren Sindorabaum wird ferner angegeben, dass er bis zu einer Höhe von 60 bis 75 Fuss (10—15 Vadem) heranwachse und dass er im aufwachsenden und gesunden Zustande noch keinen Balsam enthalte und liefern könne, sondern erst im Alter beim Krankwerden und Absterben einen Gehalt davon bekomme, aber so ungleich, dass von 10 bis 12 umgehauenen Bäumen nur 2 bis 3 den Balsam zu 1 bis 10 Liter von je 1 Baum lieferten. Die Gewinnung soll auf die Weise ausgeführt werden, dass man unten am Stamme ein Loch einhaut und dieses innerhalb des Baums schalenförmig vertieft, und dass man den dann sich langsam in dieser Vertiefung ansammelnden Balsam herausnimmt.

Die nun mit den 3 Balsamen unter Maier's Leitung ausgeführte Prüfung hat Folgendes ergeben:

a. Die *beiden* Balsame von den 2 Sindora-Arten haben mehrere Eigenschaften mit einander gemein, wie die z. B. dass man das flüchtige Oel derselben nicht durch Destillation mit Wasser daraus erhalten kann, aber sie zeigen auch wieder gewisse Verschiedenheiten, welche durch ihren ungleichen Ursprung bedingt zu seyn scheinen.

Die *eine* Sorte davon ist dickflüssig, bräunlich gefärbt, eigenthümlich ätherisch riechend, hat 0,9405 spec. Gewicht bei 27°,5, entwickelt beim Erhitzen einen dem frisch gegerbten Leder ähnlichen Geruch, entzündet sich dann und verbrennt mit rother sehr russender Flamme. Erhitzt man den Balsam aber vorsichtig, so bemerkt man, dass er sich bei +120° verdickt, darüber hinaus wieder dünner wird und bei +255° sein flüchtiges Oel abgibt mit Zurücklassung von Harz, während er sich beim Erhitzen mit Wasser rasch zu einer breiartigen Masse verdickt und dann Wasser mit nur Spuren von flüchtigem Oel abgibt. Auf Glas ausgestrichen trocknet er an der Luft zu einem durchsichtigen Firniss ein. Von Chloroform wird er leicht, von Aether trübe und von 76procentigem Alkohol ziemlich, besonders beim Erwärmen, aufgelöst. Das *Harz* aus diesem Balsam war gelbbraun, brüchig, durchsichtig, schwach riechend, sehr löslich in Chloroform, Aether, Terpenthinöl und, mit Zurücklassung einer geringen Menge von einem fremden Körper, in Alkohol. Das *flüchtige Oel* des Balsams war klar, grünlich gelb, roch eigenthümlich, reagirte schwach sauer, hatte 0,907 spec. Gewicht bei +27°,5 und einen constanten Siedepunkt von +253 bis 258°. Es löste reichlich Jod auf und wurde selbst von Alkohol leicht aufgelöst. Von roher rauchender Salpetersäure wurde es unter heftiger Gasentwickelung zuerst roth und dann grün gefärbt und schliesslich in ein gelbes Harz verwandelt.

Die *zweite* Sorte des wahren Sindorabalsams dagegen war hellgelb, hatte 0,937 spec. Gewicht bei +27°,5, und löste sich leicht in Chloroform und Aether, aber in Alkohol nur theilweise. Der Balsam siedete bei +255° und gab dabei sein flüchtiges Oel nur langsam ab (ob er sich, wie die vorhergehende Sorte, unter dieser Temperatur erst verdickte und darauf wieder flüssig wurde, ist nicht angegeben worden), dagegen wird angegeben, dass er sich beim Erhitzen mit Wasser *nicht* in eine breiartige Masse verwandele, wiewohl darum doch das Oel mit dem Wasser nicht abdestillirt werden könne. Das *Harz* aus diesem Balsam war durchsichtig, brüchig, dunkelbraun, und nur sehr schwer, selbst in der Wärme in Alkohol löslich, während es sich in Chloroform und Aether sehr leicht löste. Das *flüchtige Oel* dieses Balsams war hellgelb, roch eigenthümlich stechend, reagirte schwach sauer, löste sich in 2 bis 3 Theilen Alkohol und hatte 0,9043 spec. Gewicht.

Die *dritte* dem eigentlichen Sindorbalsam irrigerweise untergeschobene, von Teijsmann für *Kroeing olie* erklärte und von einer Dipterocarpus-Art gewonnene Balsamsorte war hellbraun, dickflüssig, roch eigenthümlich und dem Copaivabalsam ähnlich, hatte 0,9221 spec. Gew. bei +27°,5, löste sich schwer in Alkohol, siedete bei +255° und gab sowohl für sich als auch mit Wasser der Destillation unterworfen sein flüchtiges Oel ab, mit Zurücklassung seines Gehalts an Harz. Auf Glas ausgestrichen trocknet er an der Luft, gleichwie die beiden vorhergehenden Balsame, zu einem durchsichtigen Firniss ein. Concentrirte Schwefelsäure färbte ihn blutroth. Das bei der Destillation zurückbleibende *Harz* ist schön rothbraun und durchsichtig, löst sich leicht in Alkohol auf und aus der schwach sauer reagirenden Lösung fällt Wasser das Harz in grauweissen Flocken wieder aus. Das *flüchtige Oel* des Balsams ist dünnflüssig, hellgelb und mit röthlicher russender Flamme verbrennbar. Es siedet zwischen +245° bis 255°, hat 0,914 specif. Gewicht bei +27°,5, löst sich in 4 bis 5 Theilen kaltem Alkohol, reagirt sauer und bekommt beim Destilliren einen stechenden Geruch und eine stärker saure Reaction.

Ich habe die Angaben darüber ausführlich vorlegen zu sollen geglaubt, weil wir es hier, wenigstens was den letzteren Balsam anbetrifft, offenbar mit einer Art von

Gurjunbalsam (Jahresb. für 1863 S. 50) zu thun haben, der als eine Verwechselung, Substitution und Verfälschung des Copaivabalsams anzusehen ist, worüber weitere Versuche zu entscheiden haben.

Balata. Ueber diese schon lange unter dem Namen *Ballota* bekannte und in neuester Zeit massenhaft von Berbice nach Europa eingeführte caoutchonartige Substanz hat Wiesner (Offic. Ausstellungsbericht d. K. K. Oest. Central-Comité über die Land- und Forstwissenschaft auf der Weltausstellung zu Paris 1867) neue Nachrichten mitgetheilt. Sie betrifft den eingetrockneten Milchsaft der

Sapota Muelleri, welcher auf die Weise daraus gewonnen werden soll, dass man an den lebenden, über ganz Guiana verbreiteten Bäumen Rindenstreifen mittelst Durchschneiden abtheilt, die Rinde dieser Streifen abschält, den dann ausfliessenden Milchsaft sammelt und in flachen Gefässen austrocknen lässt. Die Bäume sterben dann nicht ab und können daher nach einer gewissen Zeit wieder in Angriff genommen werden.

Die daraus gewonnene Balata schliesst sich in ihren Eigenschaften an Caoutchouc und Gutta-Percha an, und wird auch bereits zu ähnlichen Zwecken, wie namentlich die letztere Substanz, verwandt. Sohlen und Absätze davon unter Schuhwerk sollen eben so dauerhaft wie von Leder seyn.

Die Balata wird in lederartigen Platten gewonnen und entweder so oder, wie bei der Gutta-Percha, durch Wärme zu Klumpen zusammen gebacken in den Handel gebracht, wonach auch die Farbe variirt. Sie löst sich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Steinöl, wird bei +49° plastisch, schmilzt bei +149° und soll an der Luft nicht brüchig werden. — Nach Europa kamen davon 1860 dle ersten Proben aus Berbice, und 1865 schon 20000 Pfund. — Scheint daher vielfach bearbeitet und meist wohl für Gutta-Percha ausgegeben zu werden.

Dambonit ist eine neue süssschmeckende und den Zuckerarten anzureihende Substanz, welche Girard (Zeitschrift für Chemie N. F. V, 66) als Bestandtheil des sogenannten

Caoutchouc von Gabon entdeckt hat. Dieses Caoutchouc wird in der französischen Colonie *Gabon* an der Westküste von Afrika von grossen noch unbekannten Lianen gewonnen, und ist im Ansehen vom gewöhnlichen Caoutchouc verschieden, scheint aber doch zu manchen Zwecken ähnlich anwendbar zu seyn. Der Dambonit darin beträgt etwa nur 0,5 Procent.

Der Dambonit unterscheidet sich von allen bekannten Zuckerarten schon dadurch, dass er bei +200 bis 210° unverändert sublimirbar ist und daher schon durch vorsichtige Erhitzung aus dem Gabon-Caoutchouc in feinen Nadeln sublimirt erhalten werden kann, aber auch aus dem Saft der noch unbekannten Lianen, wenn man ihn verdunstet und aus der zurückbleibenden Krystallmasse den Dambonit mit Alkohol auszieht und durch Umkrystallisiren reinigt.

Der Dambonit ist farblos, leicht löslich in Wasser und gewöhnlichem Alkohol, wenig löslich in absolutem Alkohol. Er krystallisirt aus Wasser schwierig in schiefen Prismen, aus Alkohol leichter in sechsseitigen Prismen und beim Sublimiren, wobei er vorher bei +190° schmilzt, in langen feinen glänzenden Nadeln. Er ist nicht gährungsfähig. Concentrirte Schwefelsäure verkohlt ihn und Salpetersäure oxydirt ihn beim Erhitzen zu Oxalsäure und Ameisensäure. Concentrirte Kalilauge wirkt selbst beim Erhitzen nicht darauf ein. Alkalische Kupferlösung wird nicht dadurch reducirt.

Der Dambonit ist nach der Formel $C^8H^{16}O^6$ zusammengesetzt, aus Wasser krystallisirt $= C^8H^{16}O^6 + 3HO$.

Mit Jodkalium geht er eine schön krystallisirende Verbindung $= KJ + 2C^8H^{16}O^6$ ein.

Beim Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure oder mit Salzsäure setzt er sich um in

Dambose $= C^6H^{12}O^6$ und in Methyljodür oder Methylchlorür, z. B. mit der Jodwasserstoffsäure nach

$$\frac{C^8H^{16}O^6}{HJ} \Big\} = \Big\{ \frac{C^6H^{12}O^6}{C^2H^6J}$$

Die Dambose hat somit dieselbe Zusammensetzung wie Traubenzucker, ist aber damit nur isomerisch und in schönen sechsseitigen Prismen krystallisirbar. Dieselbe ist in Wasser leicht, aber in Alkohol fast unlöslich. Ein Weiteres darüber muss in der Abhandlung gelesen werden.

Jantak-Schakar ist eine süssschmeckende Substanz, welche nach dem Apotheker Palm zu Taschkent im asiatischen Russland (Pharmac. Zeitschrift für Russland VIII, 466) reichlich auf die Märkte in Buchara, Kokand, Samarkand, Taschkent, Turkestan und anderen Städten gebracht und von den Bewohnern zu Versüssungen angewandt wird. Ueber den Ursprung konnte Palm keine Auskunft erlangen, aber offenbar ist dieser Süssstoff das Product von einer Pflanze.

Dieser Süssstoff bildet eine gelblich graue, klebrige, hygroscopische Masse, die aus kleinen tropfenförmigen Partikelchen besteht, wovon die meisten farblos, durchsichtig und krystallinisch sind und zwischen den Zähnen knirschen, untermengt mit vielen kleinen herzförmigen Blättern, Stengelstücken etc. Die weissen Partikelchen schmecken eben so süss, wie Rohr und Fruchtzucker, lösen sich leicht in Wasser und heissem Alkohol und die Lösung in dem letzteren erstarrt beim Erkalten zum Brei. Die Lösung in Wasser reagirt neutral, reducirt die alkalische Kupferlösung und geht mit Hefe, wiewohl schwer und langsam, in Gährung über. Bei einer quantitativen Analyse fand Palm darin ausser 11,4 Procent Wasser, 21,7 Procent fremder Beimengungen und 56 Procent Zucker, der kein Mannit ist (dieser Zucker scheint wohl einer von denen zu seyn, welche Berthelot (Jahresb. für 1855 S. 3 und für 1858 S. 152—153) entdeckt und beschrieben hat).

Nach Aussagen der Verkäufer soll dieser Süssstoff auf die Weise von der fraglichen Pflanze gewonnen werden, dass man um dieselbe eine Vorkehrung von Zeug anbringt, sie dann stark schüttelt oder anklopft, wodurch die Zucker-Partikelchen sich ablösen und herabfallen.

Lignaloe. Unter diesem Namen hat die Pharmaceutische Gesellschaft in London (Pharmac. Journ. and Transact. 2. Ser. X, 590) eine Probe Holz und ein daraus abdestillirtes Oel aus Mexico erhalten, worüber Collins verschiedene Mittheilungen macht, aus denen offenbar hervorgeht, dass das Holz nicht das

Lignum Aloes betrifft, was wir nach Roxbourgh als ein Product von der Aquilaria Agallocha kennen, sondern nach Collins vielleicht von

Elaphrium graveolens abstammt. Bis auf Weiteres weise ich auf diese Mittheilungen hin.

Haofach. Unter diesem Namen beschreiben Condamine & Blanchard (Journ. de Pharm. et de Chem. 4. Ser. IX, 187) die Rinde von einem im französischen Cochinchina auf dem Gebirge Mui-Dinh wachsenden Baums, den die Eingeborenen Haofach nennen, und von dem sie die Rinde im Juny des dritten Jahres seiner Vegetation, wo er erst 7 bis 8 Meter hoch ist, 45 bis 50 Centimeter im Umfange misst und weder Blüthen noch Früchte trägt, zu 6 bis 10 Centimeter breiten und 40 bis 50 Centimeter langen Streifen abschälen und nach dem Trocknen zu 30 bis 36 Pfund schweren Bündeln zusammenschnüren, um sie gegen Dysenterie etc. anzuwenden.

Neben der Rinde bekamen sie nur Blätter, welche den Baum botanisch nicht bestimmen liessen.

Die Rinde ist auf der Aussenseite aschfarbig, im Innern rothbraun, riecht sehr aromatisch an Sternanis erinnernd (das Holz des Baums hat denselben Geruch), schmeckt adstringirend und schwach bitter (welchen Geschmack dagegen das Holz nicht besitzt.

Lutein ist nach Thudichum (Journ. für pract. Chemie CVI, 414) ein neuer gelber Farbstoff, der im Pflanzen- und Thierreich sehr verbreitet vorkommen soll, namentlich in ***Orlean***, ***Mohrrüben***, ***Maissamen***, ***Staubfäden*** und ***Blumenblättern*** vieler Pflanzen (Safran, Sonnenblumen, Löwenzahn, Berberitzen, Steinklee, Gartenraute, Königskerze, Ringelblume etc. etc.), im Blutserum, in den Zellen des Fettgewebes, im Eidotter, gelber Butter etc.

Das Lutein soll mikroscopische rhombische Tafeln bilden, welche *gelb* erscheinen, wenn sie dünn sind, und ***orangeroth***, wenn sie dick sind, sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether und Chloroform lösen und zwar mit gelber oder, wenn gesättigter, orangerother Farbe. Es soll ferner leicht von Fetten und Albumin aufgenommen werden und dieselben gelb färben.

Heilmittel der Angolaner. Davon war eine Reihe von 78 Gegenständen aus dem Pflanzenreich von Angola in Niederguinea durch Dr. Welwitsch an die medicinisch-chirurgische Schule zu Lissabon zum Präsent gemacht, welche E. Motta in dem „Jornal da Sociedade des Sciencias de Lisboa. 1869. Nr. 4 u. 5“ aufstellt, aber unter den Provincialnamen und mit einzelnen kurzen Bemerkungen über Abkunft und Gebrauch, wovon die ersteren für uns noch unverständlich sind, und die letzteren bis auf Weiteres keinen Werth haben. Ullersperger (Buchn. N. Repert. XVIII, 473) hat Motta's Angaben übersetzt, und will ich jene 78 Gegenstände zum Nachschlagen hier wenigstens in alphabetischer Reihe dem Namen nach vorführen:

Abutua oder Butua. Angungo oder Gungo. Balan. Balsamo de S. Thomé. Buacono. Bumba-riachóle. Caboboata. Cabella. Cacama. Cace-canguare oder Quiçaeala-ceno. Cacumbi. Cafôto oder Calembo (Tephrosia inebrians). Caluia. Caluvange. Canhamahaxe. Capiana. Capitango cadingo oder Capitango das Marcas. Carilombe. Caringo oder Cadingo muduacaçua. Caringo muzuacama oder aromatico. Catoéle-toéle. Cacanzi. Dendo. Diamba oder liamba. Dibiri-biri. Diçaco. Diça-da-hima. Dicondulula. Dicumbele-umbele oder décumbele-cumbéle. Dilanga. Dilariaçange. Dilôlo. Ditanga-cece. Ditenha. Donga oder Dongaluta. Dongos oder Dungos do Congo. Fufutila oder Mufufuta. Gipape oder Pape. Haca. Jihevo oder Jiheço. Mobiro oder Mobilo. Mocuno. Mololu. Molungo (Erythrina suberosa). Muance. Mubato. Mubango. Mubota. Mubulututua. Muccrenga. Mucongue. Muçoxe. Mueia. Muhungua. Muinge. Muito. Mudelema. Mulôlo. Mundondo. Muriambambe. Muria-membe. Muriangila. Mutanindile. Mutemenandua oder Mutenenguele-andua. Mutonga-Tonga. Muntungo. Mutuno. Muxillo-xyllo. Muzemba. Muzondo. Muzua. Quibaba (Quibaba de Mussenque; Quibaba do Queta; Quibaba roxa). Quingurilla. Quitundo, Quivala-hunda. Sabongo. Sano oder Catahote (Andropa stypticus). Unday.

Nutzpflanzen der Indianer im nordwestlichen Amerika. Eine lange Reihe derselben, welche die Indianer dort als Heil- und Nahrungsmittel benutzen, ist von R. Brown (Pharmac. Journ. and Transact. 2. Ser. X, 89—94 und 168—174) aufgeführt und in aller Kürze abgehandelt worden. Die darüber gemachten Mittheilungen gewähren einen interessanten Einblick in die Bedürfnisse der betreffenden Indianer als einer allmälig aussterbenden Menschenraçe, inzwischen kann ich hier nur auf die Abhandlung hinweisen und daraus hervorheben, dass unter den aufgeführten Gewächsen auch die

Sagittaria sagittifolia L. (Loureiro?) vorkommt, eine Alismacee, von der man bekanntlich das ursprüngliche in unsern Handel gekommene Arrow-Root ableitete. Die betreffenden Indianer bauten diese Pflanze reichlich an, um die stärkereichen Wurzeln, ähnlich wie bei uns Kartoffeln, als Nahrungsmittel zu gebrauchen, haben aber die Cultur derselben aufgegeben, seit sie den Anbau von Kartoffeln als zweckmässiger und sicherer erkannt haben.

Panamische Droguen. Unter diesem Namen hat Maisch (American Journ. of Pharmacy 3. Ser. XVII, 230) über 4 harzige Substanzen verschiedene Mittheilungen gemacht, welche Herbruger aus Panama als da gebräuchliche Droguen an den Nordamerikanischen Apothekerverein gesandt hatte, und führe ich sie hier in der Kürze auf:

1. *Caranna hedionda*, worüber ich bereits schon S. 133 ganz specielle Nachrichten vorgelegt habe.

2. *Leche de Sande* s. *Resina de Sande* (Milch oder Harz vom Sande), eine schwarze, inwendig graulich weisse und direct als Pflaster gebräuchliche Gummiharzmasse unbekannten Ursprungs.

3. *Cative de Mangle* eine dem venetianischen Terpenthin ähnliche, sehr klebende Balsammasse, welche Maisch von der Bursera acuminata abzustammen scheint. Und

4. *Eine der Gutta-Percha ähnliche Masse*, über deren Ursprung ebenfalls nichts mitgetheilt worden ist.

Nordamerikanische Heilmittel aus dem *Pflanzenreich*. Ueber eine Reihe von 37 Vegetabilien, welche uns sämmtlich wohl aus pharmacognostischen Lehrbüchern bekannt sind, von denen aber nur wenige bei uns angewandt werden, während sie in Nordamerika allgemeine Anwendung finden, und welche Procter an die pharmaceutische Gesellschaft in Paris übersandt hatte, hat Gobley (Journ. de Pharm. et de Ch. 4. Ser. VIII, 328—336 und IX, 27—39) einen mit verschiedenen pharmocognostischen und pharmacologischen Erörterungen ausgestatteten Bericht bearbeitet und mitgetheilt. Für jetzt dürfte es hinreichen, die Gegenstände hier dem Namen nach aufzuführen, um vorkommenden Falls diese Quelle von Mittheilungen darüber nachschlagen zu können. Dieselben sind:

Herba Lobeliae inflatae.
Folia Gaultheriae procumbentis.
Fructus (Semen) Chenopodii anthelmintici.
Radix s. Lignum Sassafras.
Gemmae Populi balsamiferae.
Cortex Abietis canadensis.
Fructus Rhois glabri.
Radix Serpentariae virginianae.
Radix Asari canadensis.
Radix Asclepiadis syriacae.
Radix Veratri viridis.
Radix Apocyni cannabini.
Cortex Cerasi virginianae.
Radix Xanthorrizae apiifoliae.
Radix Hydrastis canadensis.
Radix Cimicifugae racemosae.
Radix et Folia Coeanothi americanae.
Cortex Corni floridae.
Radix Gilleniae trifoliatae.
Radix Iridis versicoloris.
Radix Podophylli peltati.
Radix Caulophylli thalictroidis.
Radix Geranii maculati.
Cortex et Radix Myricae ceriferae.
Radix Baptisiae tinctoriae.
Cortex radicis Pteleae trifoliatae.
Radix symplocarpi foetidi.
Radix Liatris spicatae.
Cortex Xanthoxyli fraxinei.
Radix Heloniae dioicae.
Cortex Betulae lentae.

Radix Hydrangeae arborescentis.
Radix Jeffersoniae diphyllae.
Radix Corydalis formosae.
Radix Irillii penduli.
Radix Gelsemini sempervirentis.
Radix Cypripedii pubescentis.

Arzneiwaaren und pharmaceutische Präparate der letzten internationalen Pariser Ausstellung. Ueber den Besuch derselben hat Schroff einen officiellen Bericht verfasst und ist derselbe auch in „Buchner's N. Repertorium XVIII, 65—93 und 129—154" wörtlich mitgetheilt worden. Ich kann hier nur darauf hinweisen mit dem Bemerken, dass man ihn mit grossem Interesse und mit mancher Belehrung lesen wird.

II. Pharmacie.

a. Allgemeine Verhältnisse.

Aufbewahrung leicht zerfliesslicher oder leicht feucht und schimmlich werdender Präparate. Zu diesem Endzweck haben es bekanntlich Lehmann (Jahresb. für 1861 S. 208) und Hager (Jahresb. für 1866 S. 352) für Pflaster, und Lehmann (Jahresb. für 1862 S. 210) für Gummiharze sehr practisch gefunden, wenn man diese Substanzen in geschlossenen Behältern von Holz oder Blech auf einem durchlöcherten Boden verwahrt, unter welchem gebrannter Kalk in Stücken zweckmässig gelagert worden ist, den man von Zeit zu Zeit, wenn er zu Kalkhydrat zerfallen ist, einmal wieder erneuert. Diese Aufbewahrungsmethode ist von Schneider (Schweiz. Wochenblatt für Pharmacie 1869 S. 361) angewandt und so zweckmässig befunden, dass er sie nicht allein bei den genannten Gegenständen fortwährend mit Erfolg benutzt, sondern auch noch auf viele andere derartige Substanzen (Extracte, Malzzucker etc.) ausgedehnt und gleich zweckmässig befunden hat, zumal der Kalk keine erhebliche Kosten veranlasst und nach dem Zerfallen zu Hydrat leicht durch neuen ersetzt werden kann. (Das Hydrat kann ja aber auch noch verwerthet werden, sobald man in Apotheken die Präparate nicht bloss einkauft und dispensirt, sondern auch in so weit wie möglichst selbst bereitet.

Je nach der Beschaffenheit der Substanzen wählt man gut schliessende Gefässe von Holz oder von Blech, deren Form und Grösse sich jeder leicht selbst beliebig wählen kann.

Die Redaction der genannten Zeitschrift knüpft daran die Befürchtung, dass vielleicht Staub von dem zerfallenen Kalk zu den Arzneistoffen gelangen könne. Dies dürfte jedoch wohl leicht zu verhindern seyn, wenn man die Gefässe nicht schief hält und rüttelt.

Signaturen. Die neue Form derselben, welche an die Arzneigläser nicht, wie früher, angebunden, sondern ungleich viel zweckmässiger angeklebt werden und daher immer mehr in Gebrauch gezogen werden, können nach Facilides (Archiv der Pharmac. CLXXXVII, 35) in ähnlicher Art, wie die Briefmarken, auf der Rückseite leicht selbst gummirt werden, wenn man 5 Theile guten Cölner Leim mit 18 bis 20 Theilen Wasser sich erweichen lässt, nun aufkocht, in der Flüssigkeit 9 Theile weissen Candis und 3 Theile *wahres* Gummi arabicum auflöst, dieses Liquidum lauwarm aufstreicht und trocknen lässt. Die Masse wird nicht brüchig oder runzlich und klebt nach dem Befeuchten dauerhaft an dem Glase. Auch kleben die ausgeschnittenen Etiquetten nicht auf einander, wenn man sie übereinander gelegt verwahrt. — Zum Ankleben der *Etiquetten* an Flaschen mit Selterwasser und Sodawasser, so dass sich dieselben selbst in einem feuchten Keller nicht ablösen, verwendet Facilides dagegen einen Kleister aus Roggenmehl und Leim, der nach dem Fertigkochen auf 1 Pfund noch mit 1/2 Loth guten Leinölfirniss und 1/2 Loth Terpenthin innig vereinigt worden ist. Will man solche Etiquetten in Vorrath auf der Rückseite gummiren, so verwendet man die Masse, wie sie vorhin für Medicingläser angegeben worden ist, versetzt sie aber für diesen Zweck auf 1 Pfund mit 1/2 Loth guten Leinölfirniss und 1/4 Loth mit Wasser angerührter Magnesia.

b. Apparate und Geräthschaften.

Gewichte. Zur leichten und bequemen Herstellung kleiner Gewichte gibt Reinsch (N. Jahrbuch der Pharmac. XXXI, 18) das folgende Verfahren an:

Man wägt z. B. für 10 Milligrammen schwere Gewichtsstücke von einem geradlinig gestreckten und 1/2 Millimeter dicken Aluminiumdraht auf einer empfindlichen Wage ein genau 100 Milligrammen schweres Ende ab, zieht auf Papier eine Linie, welche genau so lang ist wie das Drahtende, theilt die Linie in genau 10 gleiche Theile, legt das Drahtende darauf, überträgt die Theile mit einem Federmesser auf den Draht und schneidet diesen dann mit einer scharfen Scheere in 10 gleiche Stücke, deren jedes dann genau 10 Milligrammen wägt. Auf gleiche Weise lassen sich, wie leicht einzusehen, auch noch kleinere und grössere Gewichtsstücke herstellen, indem man dabei einen geeignet dünneren oder dickeren Draht

von Aluminium anwendet. Zur Kennzeichnung biegt man die Drahtstücke zu Formen der Zahlen, welche die Anzahl der Milligrammen, die sie schwer sind, ausdrücken.

Porcellanschalen zum chemischen und pharmaceutischen Gebrauch werden nach Reichardt (Hager's Pharmac. Centralhalle X, 134) auf seine Veranlassung gegenwärtig in der Porcellanfabrik in Meissen weit dauerhafter und unangreifbarer fabricirt, wie die allgemein verbreiteten Elgersburger, so dass sie diesen vorgezogen und überhaupt allgemein empfohlen zu werden verdienen.

Gefässe von Glas und Porcellan. Ueber die Einwirkung kochender Lösungen auf Gefässe von Glas aus der Fabrik von Stender in Lamspringe bei Alfeld und von Berliner Porcellan hat Emmerling (Annal. der Chemie und Pharmac. CL, 257—286) eine sehr mühsame, gründliche und sowohl für Chemiker als auch für Pharmaceuten wichtige Untersuchung ausgeführt, woraus die allgemeinen Ergebnisse hier einen Platz einnehmen dürften:

Die Einwirkung kochender Lösungen auf Glasgefässe ist innerhalb gewisser Zeitgrenzen proportional mit der Zeit. Sie ist bei neuen Gefässen in den ersten Stunden etwas grösser und nimmt auch mit längerem Gebrauch etwas ab.

Die Einwirkung ist proportional der Oberfläche, die mit der kochenden Flüssigkeit in Berührung steht.

Die innerhalb einer gewissen Zeit stattfindenden Einwirkung ist unabhängig von dem innerhalb dieser Zeit verdampfenden Flüssigkeitsquantum. Sie nimmt rasch ab mit der Temperatur der Lösung.

Die *Alkalien* greifen schon in geringer Menge das Glas stark an. Die *Säuren* dagegen, namentlich verdünnte, haben eine sehr schwache und geringere Einwirkung, als Wasser. Die Schwefelsäure macht jedoch eine Ausnahme, indem sie das Glas stärker angreift wie Wasser.

Von *Salzen* greifen diejenigen das Glas stark und *stärker* wie Wasser an, deren Säuren unlösliche Kalksalze bilden, wie schwefelsaures, phosphorsaures und kohlensaures Natron, oxalsaures Ammoniak. Bei denselben nimmt die Wirkung mit der Concentration zu. *Weniger* als Wasser greifen die Salze das Glas an, deren Säuren lösliche Kalksalze bilden, wie Chlorammonium, Chlorkalium, Chlorcalcium, salpetersaures Kali, und bei ihnen nimmt die Wirkung mit wachsender Concentration ab.

Gläser, welche nur um wenige Procente in der Zusammenmensetzung differiren, haben eine nahezu gleiche Widerstandsfähigkeit. Das böhmische Glas zeigt eine grössere Widerstandsfähigkeit, als Natrongläser, namentlich gegen Säuren.

Die Bestandtheile des Glases gehen ungefähr in solchen Verhältnissen in Lösung, wie sie in dem Glase selbst enthalten sind.

Berliner Porcellanschalen werden nur von Alkalien erheblich angegriffen. —

Für den Gebrauch der Glasgefässe leitet Emmerling aus diesen Erfahrungen nun folgende Hauptvorsichtsmaassregeln ab:

Man vermeide alle, auch noch so verdünnte alkalische Lösungen, und mache dieselben vor dem Verdampfen, wo es nur irgend thunlich ist, sauer.

Man vermeide ferner ganz neue Glasgefässe und kürze die Kochzeit möglichst ab.

Emmerling hat zur Begründung obiger Resultate eine grosse Anzahl genauer Analysen der Lösungen sehr verschiedener Basen, Säuren und Salze, nachdem sie kürzere oder längere Zeit in Glasgefässen gekocht worden waren, auf die daraus aufgenommenen Körper ausgeführt, wonach sich auch die Fehler berechnen lassen, welche in Folge der aus dem Glase aufgelösten Körper bei Analysen sonst gemacht werden können. Die Resultate der zahlreichen Analysen können hier keinen Platz finden, aber ich will hier ein Beispiel mittheilen, woraus man den Zuschuss aus Natronglas zu den bei einer Analyse bestimmten Körpern ersehen kann: Gesetzt den Fall, die zu einer Analyse angewandte Substanz betrage 1 Gramm und man erhalte zum Zweck des Auswaschens das Wasser in einer Spritzflasche, deren Dimensionen ungefähr 55 MM. Radius seyn mögen, im Ganzen 5 Stunden lang im Sieden; schliesslich werde der ganze Inhalt der Spritzflasche zum Auswaschen verbraucht. Dann kann man annehmen, dass in jeder Stunde circa 0,002 Grammen, also in 5 Stunden circa 0,01 Gramm vom Glase aufgelöst und in die Lösungen der Analyse gebracht worden ist. Die 0,01 Gramm Glassubstanz enthält circa 0,007 Gramm Kieselerde, und nimmt man an, dass nur diese in die Fällungen eingeht, was ja so leicht geschieht, so muss dadurch ein Fehler bis zu 0,7 Procent entstehen.

Emaillirte Gefässe von Eisen. Goppelsröder (Chemisches Centralblatt N. F. XIV, 224) hat die weisse Glasur in den so sehr verbreiteten und gebrauchten Kochgefässen von Eisen untersucht und gefunden, dass sie in 2 Gefässen dieser Art sowohl Bleioxyd als auch Arsenik, in einer dritten nur Bleioxyd und in einer vierten weder Bleioxyd noch Arsenik enthielt. Inzwischen nimmt er an, dass beim Gebrauch auch der in der Glasur Blei und Arsenik enthaltenden Gefässe keine Gefahr vorliege, da starker Essig auch beim anhaltenden Kochen weder Blei noch Arsenik aufnahm und die Emaille sich so fest zeigte, dass erst nach ihrem Schmelzen mit kohlensaurem Kali-Natron eine Aufschliessung erfolgte.

Zu beachten dürfte aber doch wohl übrig bleiben, ob sich die Glasur nicht beim längeren Gebrauch so auflockert, dass dann jene Metalle in die Speisen gelangen könnten, und in pharmaceutischen Laboratorien dürften sie doch wohl gar nicht verwandt werden können.

Gefässe von Platin. Hager (Pharmac. Centralhalle X, 282) summirt die Operationen, welche in Platinschalen, Platintiegeln etc.

nicht vorgenommen werden dürfen, wenn man sie nicht verderben will, nämlich:

1. Das Schmelzen der Sulphurete von Alkali-Metallen, daher auch nicht das Reduciren von schwefelsauren Salzen der Alkalien und alkalischen Erden mit Kohle.

2. Alle Processe, bei denen Chlor, Brom, Jod, Fluor, Schwefel und Selen ausgeschieden werden, daher auch Königswasser davon fern zu halten ist.

3. Alle Processe, bei denen Kieselsäure ausgeschieden wird, weil sich diese im Glühen mit dem Platin verbindet und dasselbe spröde und rissig macht.

4. Das Erhitzen oder Schmelzen von Lithiumsalzen und der salpetersauren Salze, besonders der von fixen Alkalien und alkalischen Erden.

5. Das Glühen von kaustischen Alkalien und alkalischen Erden.

6. Das Schmelzen von Metallen, namentlich der leicht schmelzbaren: Blei, Antimon, Wismuth, Zinn, Cadmium etc. und daher auch keine Processe, bei denen diese Metalle aus ihren Verbindungen reducirt werden.

7. Heftiges Glühen von Metalloxyden, die in hoher Temperatur Sauerstoff abgeben, als Bleioxyd, Kupferoxyd, Wismuthoxyd, Nickeloxyd etc.

8. Das Erhitzen oder Glühen von Phosphorsäure oder phosphorsauren Salzen mit den Phosphor daraus reducirenden Stoffen (Kohle, organische Substanzen etc.), weil sich dabei Phosphorplatin bilden würde.

9. Erhitzen oder Einkochen der Lösungen von Eisenchlorid und anderen leicht Chlor abgebenden Chloreten.

10. Das Erhitzen oder Schmelzen von Jodiden und von Bromiden.

Reagenzpapier. Ein noch empfindlicheres Reagenzpapier auf Alkalien, wie das mit dem Saft der frischen Blätter von Coleus Verschaffelti gefärbte, wird nach Böttger (Jahresb. des phys. Vereins zu Frankfurt für die Jahre 1867 und 1868) erhalten, wenn man das aus der Alkannawurzel technisch hergestellte Alcannin (Jahresb. für 1866 S. 69) in absolutem Alkohol löst und mit der nicht zu concentrirten Lösung schwedisches Filtrirpapier tränkt und trocknet. Es ist dann prachtvoll roth und färbt sich nach dem Durchfeuchten mit Wasser durch die geringsten Mengen von freiem Alkali blau. Die daraus in bekannter Weise geschnittenen Streifen werden beim Aufbewahren auch nicht brüchig, wie die mit Coleus V. gefärbten Streifen.

c. Operationen.

Destillation. Die im vorigen Jahresberichte S. 181 angegebene Vorrichtung, um das so unangenehme Stossen von Flüssigkeiten beim Destilliren zu verhindern, war zwar von Almén bei der

Schwefelsäure (Jahresb. für 1868 S. 169) angewandt und vortrefflich befunden worden, hat dann aber weder Hager (Pharmac. Centralhalle IX, 105) noch Winkelhofer (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin II, 194) ein befriedigendes Resultat gewährt. Beide fanden, dass dadurch im Anfange das Sieden wohl ruhig vor sich geht, so lange mit den Dämpfen noch permanente Gase weggehen, dass es aber darauf eben so stossend wird, wie ohne die Glasröhre. Dagegen hat nun Winkelhofer gefunden, dass das Stossen vollkommen beseitigt wird, wenn man in der Flüssigkeit durch einen elektrischen Strom eine Gasentwickelung erzeugt. Als er diese Gaserzeugung zuerst mit einem Bunsen'schen Elemente beim Methyl-Alkohol versuchte, war sie nicht zu bewirken, als er dann aber etwas Salmiak zusetzte und dadurch den Alkohol leitend gemacht hatte, wurde sie so stürmisch, dass die Operation unterbrochen werden musste. Als der Alkohol sich darauf um einige Grade unter seinem Siedepunkte abgekühlt hatte und die Kette wieder geschlossen war, trat ein völlig gleichmässiges Sieden ein. Es kam nun also darauf an, den elektrischen Strom eben so einfach als practisch in die zu destillirende Flüssigkeiten einzuführen. Zunächst sind dazu 2 Metalldrähte nöthig von Kupfer oder, wo dieses von der zu destillirenden Flüssigkeit angegriffen wird, von Platin. Beide werden an ihrem Ende zu einem 2 Centimeter langen Häkchen umgebogen und dasselbe auf einem Amboss ausgeplättet. Der eine Draht wird zur isolirten Einführung in ein schwaches Glasrohr gebracht und schliesslich der Art mit Hülfe von Kupfer- oder Platindraht an dem anderen Draht unverrückbar befestigt, dass die glatten Enden der beiden Drähte einander ganz nahe gegenüber und parallel stehen, sich aber nicht berühren. Senkt man diese einfache Vorrichtung in eine Flüssigkeit, so dass die glatten Häkchen dem Boden des Gefässes recht nahe kommen, während das andere Ende ausserhalb des Gefässes liegt und mit den Leitungsdrähten einer galvanischen Kette verbunden wird, so tritt, wenn die Flüssigkeit leitend ist, eine Gasentwickelung ein, welche, so lange sie andauert, das Stossen der siedenden Flüssigkeit völlig verhindert, selbst wenn sich pulverförmige Körper darin ausscheiden.

Die Stärke des Stroms ist nach der Leitungsfähigkeit der zu destillirenden Flüssigkeit zu reguliren. In den meisten Fällen reicht ein Bunsen'sches Element von gewöhnlicher Grösse aus.

Hat man eine den Strom nicht leitende Flüssigkeit, so muss man ihr ein zweckmässiges Mittel zusetzen, wie z. B. zum Methyl-Alkohol ein wenig Salmiak.

Filtration. Unter dem Namen *Luftdruck-Filtrir-Apparat* hat Martenson (Pharmac. Zeitschrift für Russland VIII, 26) einen Apparat in seiner Construction und Anwendung beschrieben und durch mehrere Holzschnitte versinnlicht, der als eine Verbesserung des Apparats angesehen werden kann, wie ihn Desaga in Heidelberg construirt hat, und welcher nun gewiss sehr zweckmässig er-

scheint, um das so widerwärtige langsame Filtriren gewisser, namentlich schleimiger Flüssigkeiten und daher auch das Auswaschen gallertartiger Niederschläge wesentlich zu befördern. Die ganze Vorkehrung kommt darauf zurück, dass man die genügend weite Oeffnung einer birnförmigen Flasche mit einem 2 Mal durchbohrten Caoutchoucstöpsel verschliesst, in die eine Durchbohrung die Röhre des Trichters mit dem Filtrum und dem dadurch zu filtrirenden Liquidum luftdicht einschiebt, in die andere dagegen eine zweischenkliche Glasröhre, welche durch ein Caoutchoucrohr mit einer gasometer- oder aspiratorartigen Vorrichtung in Verbindung setzt. Es ist klar dass, wenn man den Trichter mit dem Filtrum etc. in den Caoutchoucstöpsel eingesetzt hat und den Gasometer oder Aspirator angemessen in Wirkung bringt, die Luft in der Flasche, welche das Filtrat aufnehmen soll, ausgesogen und so verdünnt wird, dass dadurch ein Druck auf den Filter-Inhalt entsteht, der das Durchgehen der Flüssigkeit wesentlich fördert. Auch ohne die Holzschnitte wird man sich hiernach leicht die ganze Vorrichtung construiren können. Für das Auffangen kleiner Mengen vom Filtrat kann man auch ein kleines cylindrisches Gefäss in die grössere Flasche für das Filtrat einstellen. — Bei sehr flüchtigen Flüssigkeiten dürfte man dabei aber wohl einen unvermeidlichen grösseren Verlust haben, wie durch andere Filtrationen.

Den höchsten Grad von Vollkommenheit hat aber jedenfalls Bunsen (Ann. der Chemie und Pharmac. CXCVIII, 259) der Operation des *Filtrirens* gegeben, theils durch geeignete Vorkehrungen dazu und theils wegen des durch Druck bewirkten rascheren Verlaufs. Alles dieses ist ausführlich beschrieben und, wo es nöthig war, durch Holzschnitte versinnlicht.

Spectral-Analyse. Ueber die Anwendung derselben in der Pharmacie hat Stoddart (Pharmac. Journ. and Transact. 2. Ser. XI, 132) eine Abhandlung herausgegeben, worin er die von ihm beobachteten Spectra einer grossen Anzahl von Tincturen und anderen Flüssigkeiten mittheilt. Inzwischen ist er selbst der Ansicht, dass diese neue Art der Erforschung noch weiter fortgesetzt werden müsse, um den Werth und die Bedeutung feststellen zu können, welche sie in der pharmaceutischen Praxis haben dürfte.

Im „N. Jahrbuche der Pharmacie XXXII, 290" ist darüber ein specielles Referat mitgetheilt worden.

d. Pharmacie der unorganischen Körper.

1. Elektronegative Grundstoffe und deren Verbindungen unter sich.

Oxygenium. Sauerstoff.

Ueber den *thätigen Sauerstoff* oder das *Ozon* und die physiologische Bedeutung desselben hat Schaer (Wittstein's Viertel-

jahresschrift XVIII, 1—32) eine so interessante Abhandlung verfasst und dem Schweizerischen Apothekervereine bei seiner 25. Jahresversammlung zu Olten im September 1868 vorgelegt, dass ich auch hier darauf aufmerksam machen zu müssen glaube, wiewohl der Gegenstand eigentlich nicht hierher gehört, zumal die Abhandlung keinen kürzeren Auszug gestattet.

Hydrogenium. Wasserstoff.

Bekanntlich hat man den *Wasserstoff* schon vor vielen Jahren wegen mehrerer seiner chemischen Verhältnisse und namentlich wegen seiner Stellung unter den Grundstoffen in der sogenannten elektro-chemischen Reihe sehr häufig als ein *gasförmiges Metall* betrachten zu dürfen geglaubt, einen endgültigen Beschluss darüber aber niemals auszusprechen gewagt, so dass in der letzteren Zeit kaum mehr die Rede davon gewesen ist. Grosses Aufsehen konnte daher jetzt wiederum eine Abhandlung von Graham (Compt. rend. LXVIII, 101 und Poggend. Annal. CXXXVI, 317 und CXXXVIII, 49) machen, worin derselbe Thatsachen vorlegt, nach welchen derselbe die Metallität des Wasserstoffs als erwiesen anzunehmen geneigt erscheint, für ihn aber den bisherigen lateinischen Namen

Hydrogenium beibehält. Diese Annahme gründet er auf die beobachtete Fähigkeit des Palladiums, Wasserstoff bis zu seinem 936fachen Volum absorbiren zu können, und zwar mit ansehnlicher Vermehrung (etwa ums 16fache) seines Volums und Verminderung seines specifischen Gewichts von 12,38 (Palladium) zu 11,79 (Verbindung) zu einem Product, welches wegen seines metallischen Aussehens als eine Legierung gelten kann, und worin der verdichtete Wasserstoff ein spec. Gewicht von 1,951 besitzen würde, und gewisse andere Eigenschaften zu haben scheint, wie im gasförmigen Zustande. Durch Erhitzen kann der Wasserstoff wieder gasförmig ausgetrieben werden, und er beträgt nach genauen Versuchen im Gewicht 4,68 Procent in der angenommenen und gesättigten Legierung, das Palladium daher =95,32 Procent.

Der Gegenstand gehört eigentlich nicht hierher, aber das darüber Angeführte glaubte ich doch über einen Bestandtheil so vieler wichtiger Verbindungen hier vorlegen, das Speciellere dagegen der Nachlese in der Abhandlung überlassen zu müssen.

Im Zusammenhange hiermit stehen offenbar die Erfahrungen von Böttger (N. Jahrbuch der Pharmac. XI, 263) über die Absorption des Wasserstoffgases und anderer Gase von Palladiumchlorür.

Aqua fontana. Der im *Brunnenwasser* etc. oft sehr grosse Gehalt an schwefelsaurem Kalk kann, wie Reinsch (N. Jahrbuch der Pharmac. XXXII, 283) gefunden hat, völlig daraus abgeschieden werden, wenn man allemal 1 Eimer mit 1/2 Pfund fein gemahlenem Witherit (natürlichem kohlensauren Baryt) während 24 Stun-

den häufig einmal durchschüttelt oder kräftig durcheinander rührt und dann klärt. Es soll dann mit Chlorbarium keine Schwefelsäure mehr verrathen, aber an Stelle des Gypses nur ein wenig kohlensauren Kalk enthalten, den Reinsch aber als der Gesundheit nicht schädlich betrachtet, welcher jedoch zur Verwendung in Brauereien, beim Waschen etc. durch Erhitzen auch noch leicht daraus zu entfernen seyn würde. — Der Witherit ist in jüngster Zeit ein billiger Handelsartikel geworden.

Sulphur. Schwefel.

Die Löslichkeit des *Schwefels* in Petroleum ist von Koller (N. Jahrbuch der Pharmac. XXXI, 81) geprüft worden. Er wandte dabei Schwefelblumen an, aber dennoch fand die völlige Sättigung bei +17° und bei öfterem Durchschütteln erst nach 2 bis 3 Tagen statt. Bis zu diesér Sättigung vermochten 158,4 Theile Petroleum nur 1 Theil Schwefel aufzulösen, und hatte die Lösung eine gelbe Farbe.

Da es aber mehrere Petroleumsorten gibt und diese vielleicht nicht alle gleich viel Schwefel auflösen, so wäre es wichtig gewesen, das Petroleum genauer zu characterisiren.

Ueber die Löslichkeit des *Schwefels* im Steinkohlentheeröl sind ferner von Pelouze (Compt. rend. Mai 1869 p. 1179) genauere Versuche angestellt worden. 100 Gewichtstheile des Oels, welches 0,885 spec. Gewicht hat und zwischen +146 und +200° überdestillirt, lösen auf

bei + 15°	2,3	Theile	Schwefel
„ + 40°	5,6	„	„
„ + 65°	10,6	„	„
„ +100°	25,0	„	„
„ +110°	30,3	„	„
„ +130°	43,2	„	„

mithin beim Erhitzen ungleich viel mehr, wie bei gewöhnlicher Temperatur, und was das Oel beim Erhitzen mehr gelöst hat, scheidet sich während des Erkaltens der Lösung wieder ab, und zwar in octaëdrischen Krystallen. Pelouze glaubt daher, dass man von dieser Eigenschaft zur technischen Gewinnung des Schwefels eine practischere und billigere Anwendung werde machen können, wie vom Schwefelkohlenstoff.

Die *Oxydation* des Schwefels durch *Königswasser* zu Schwefelsäure ist, wie solches bisher noch nicht geschehen war, von Lefort (Journ. de Pharm. et de Ch. 4. Ser. IX, 99) auf ihren theoretischen Verlauf untersucht worden, und hat derselbe gefunden, dass sich der Schwefel zunächst mit dem absorbirten freien Chlor des Königswassers (vrgl. den Art. „Acidum nitro-muriaticum“ weiter unten in diesem Bericht) zu Chlorschwefel vereinigt und dass auf diesen dann die überschüssig oder noch nicht zersetzt vorhandene Salpetersäure in der Art einwirkt, dass sie zu einer niederen Säurestufe reducirt wird, welche als rother Dampf weggeht (geht

nicht auch die $NClO^2$ oder NCl^2O^2 des Königswassers damit zugleich fort?), während der davon abtretende Sauerstoff mit dem Schwefel des Chlorschwefels die Schwefelsäure bildet und das Chlor davon abstösst, welches mit neuem Schwefel wieder Chlorschwefel erzeugt u. s. w. Für diese Theorie findet Lefort in der wohlbekannten Erfahrung deutliche Beweise, dass die Oxydation des Schwefels durch das Königswasser um so langsamer vor sich geht, je mehr sich das Verhältniss der Salpetersäure zur Salzsäure den Aequivalenten nähert, in welchen sich beide Säuren gerade auf zu Königswasser umsetzen, dagegen um so rascher, je mehr Salpetersäure darüber hinaus bis zu dem geeignetsten Grade vorhanden ist, weil sie dann den Chlorschwefel gehörig oxydiren kann. Eben so geht die Oxydation des Schwefels durch Königswasser am schnellsten in gelinder Wärme vor sich, weil durch stärkere Hitze auch das nöthige Chlor unbenutzt mit ausgetrieben wird.

Will man daher mit Königswasser blos *Chloride* herstellen, so mischt man beide Säuren am zweckmässigsten genau in dem Verhältnisse, worin sie sich gerade auf umsetzen, will man damit aber auch noch die zuerst entstehenden Chlorüre weiter wirklich oxydiren, so muss man die Salpetersäure entsprechend vermehren.

Sulphur praecipitatum. Die im vorigen Jahresberichte S. 188 mitgetheilte starke Beimischung, eventuelle Verfälschung der *Schwefelmilch* mit schwefelsaurem Kalk scheint noch immer fortzubestehen, indem Attfield (Pharm. Journ. and Transact. 2. Ser. X, 472) angiebt, dass er von 8 Proben nur eine rein, in den 7 übrigen aber von 43 bis 66,75 Proc. Gyps etc. gefunden habe.

Acidum hydrosulphurosum nennt Schützenberger (Compt. rend. LXIX, 196) eine neue Säure des Schwefels, welche nach der Formel S^2O^3H zusammengesetzt ist und daher als aus 2 Atomen schwefliger Säure dadurch entstanden betrachtet werden kann, dass darin 1 Atom Sauerstoff gegen 1 Aequivalent Wasserstoff ausgewechselt wurde, ein Process, der stattfindet, wenn man Wasser mit schwefliger Säure $= SO^2$ sättigt und metallisches Zink einlegt, nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} 2Zn \\ 4SO^2 \\ 1HO \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 2\dot{Z}n\ddot{S} \\ S^2HO^3, \end{matrix}\right.$$

bei welcher Reaction die neue Säure neben dem schwefligsauren Zinkoxyd in der Flüssigkeit frei bleibt, dieselbe gelb färbt und ihr eine ausserordentlich entfärbende Kraft auf Indigo, Lackmus etc. ertheilt, $1\frac{1}{2}$ Mal stärker, wie die der schwefligen Säure aber, gleichwie bei dieser, nicht durch Oxydation, sondern durch Reduction, indem die Farben an der Luft wiederkehren. Aus Kupfer-, Silber- und Quecksilbersalzen scheidet die Flüssigkeit sofort die Metalle ab.

Lässt man das Zink etwas länger in der schwefligen Säure liegen, so verschwindet die gelbe Farbe und damit auch die Hydroschweflige Säure, von welchem Punkt an sich unter Abscheidung von Schwefel nun unterschwefligsaures Zinkoxyd erzeugt. Da-

her konnte aus der gelb gewordenen Flüssigkeit die neue Säure nicht isolirt werden.

Diese Säure erzeugt sich auch in ähnlicher Weise, wenn man andere Metalle: Eisen, Mangan etc. in die schweflige Säure einlegt, oder wenn man saures schwefligsaures Natron der Elektrolyse unterwirft, und durch eine geeignete Behandlung einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron mit Zinkdrehspänen bekam Schützenberger eine gemeinschaftliche Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd-Natron und von hydroschwefligsaurem Natron, woraus Alkohol jenes Doppelsalz abschied und aus der davon abgegossenen Flüssigkeit konnte dann das hydroschwefligsaure Natron $= NaO + S^2HO^3$ in Gestalt einer aus feinen farblosen Nadeln bestehenden Krystallmasse erhalten werden, wenn dabei die Luft völlig abgeschlossen wurde, weil auch dieses Salz sich an der Luft mit Selbsterhitzung in saures schwefligsaures Natron verwandelt, so dass es nur völlig trocken und von der Luft abgeschlossen aufbewahrt werden kann. Das Salz ist leicht und ohne Färbung in Wasser und in Alkohol löslich, die Lösung hat dieselbe entfärbende Kraft wie die freie Säure, und macht man darin die hydroschweflige Säure durch Schwefelsäure oder Oxalsäure frei, so färbt sich die Flüssigkeit dadurch gelb, aber in diesem freien Zustande erfährt sie rasch und unter Abscheidung von Schwefel eine völlige Zersetzung, so dass die Säure selbst gar nicht völlig isolirbar erscheint.

Acidum sulphuricum. Ueber die Fähigkeit der *Schwefelsäure* sich mit den Oxyden des Stickstoffs zu verbinden hat Dr. C. A. Winckler eine Reihe gründlicher Versuche angestellt und deren Ergebnisse in einer besonderen Schrift unter dem Titel: „Untersuchungen über die chemischen Vorgänge in den Gay-Lussac'schen Condensations-Apparaten der Schwefelsäure-Fabriken. Freiberg 1867“ niedergelegt, aus welcher interessanten Schrift Wittstein (dessen Vierteljahresschrift XVIII, 572) nun die folgenden wichtigern Resultate mittheilt:

Das *Stickoxydgas* $= NO^2$ wird von Schwefelsäurehydrat nicht absorbirt, dagegen vereinigt sich

Die *salpetrige Säure* $= NO^3$ sehr begierig und unter Entwickelung von Wärme mit demselben. Die dabei entstehende Verbindung ist eine chemische und so feste, dass sie selbst durch eine bedeutende Erhitzung nicht aufgehoben werden kann. Diese Verbindung tritt bei der Fabrikation der Schwefelsäure in fester Form auf und betrifft die sogenannten Bleikammerkrystalle (worin Winckler also völlig mit den Erfahrungen von Weber — Jahresb. für 1862 S. 102 — und mit mehreren Vorgängern desselben übereinstimmt). Durch Wasser wird sie dagegen sogleich zersetzt, indem dasselbe die Schwefelsäure verdünnt und die salpetrige Säure in Salpetersäure und in Stickoxyd umsetzt. Als Lösung in Schwefelsäurehydrat findet sich diese Verbindung in der aus den Koksthürmen des Gay-Lussac'schen Condensations-Apparats abflie-

ssenden (mithin also auch in der käuflichen englischen) Schwefelsäure.

Stickoxyd und Sauerstoff vereinigen sich in Berührung mit Schwefelsäurehydrat nicht, wie ohne dasselbe, zu NO^4, sondern selbst bei Ueberschuss an Sauerstoff nur zu NO^3, offenbar weil diese ein so grosses Vereinigungsstreben zu dem Schwefelsäurehydrat besitzt.

Die *Untersalpetersäure* $=NO^4$ dagegen vereinigt sich zwar mit Schwefelsäurehydrat, aber nur so lose, dass man das Product eigentlich nicht als eine chemische Verbindung ansehen kann, da sie beim Erhitzen, je nach der Concentration der Schwefelsäure, entweder unverändert daraus weggeht, oder in weggehenden Sauerstoff und in NO^3 zerfällt, welche letztere mit der Schwefelsäure in Verbindung tritt und bleibt.

Die *Salpetersäure* $=NO^5$ scheint mit der Schwefelsäure nur Gemische zu bilden, woraus die erstere beim Erhitzen weggeht, theils unverändert und theils zersetzt in Sauerstoff und in nitröse Schwefelsäure.

Salpetrige Säure und schweflige Säure erzeugen bei Gegenwart von Wasser einerseits Schwefelsäurehydrat und anderseits weggehendes Stickoxydgas, während *Untersalpetersäure* sich mit der schwefligen Säure unter Berührung mit Wasser in nitröse Schwefelsäure ($=\overset{\cdots}{N}\ddot{S}^2+\dot{H}$?) verwandelt.

Winckler hält es in Folge dieser Resultate für sehr wahrscheinlich, dass die Bildung der Schwefelsäure in den sogenannten Bleikammern im Wesentlichen auf der Wechselwirkung zwischen schwefliger Säure und Untersalpetersäure unter Einfluss des Wasserdampfs beruhe, wodurch seiner Ansicht nach sich zuerst die Verbindung $=\overset{\cdots}{N}\ddot{S}^2+\dot{H}$ erzeuge, die sich in Gestalt der oft beobachteten weissen Nebel niedersenke, auf dem Boden mit der verdünnten heissen Kammersäure in Verkehr komme und sich darin auflöse unter Angabe von gasförmiger salpetriger Säure, welche ein neues Quantum schwefliger Säure oxydire und dabei zu Stickoxyd reducirt werde, welches mit dem Sauerstoff der Luft zu Untersalpetersäure oxydirt den Kreislauf aufs Neue eröffne.

Acidum sulphuricum anglicum. Nach Fleischer (Deutsche Industrie Zeitung für 1869 S. 208) soll in jüngster Zeit eine *englische Schwefelsäure*, vermuthlich aus einer Fabrik bei Stettin, in den Handel gebracht werden, der man durch Auflösen von Glaubersalz oder Bittersalz in derselben ein grösseres specifisches Gewicht zu ertheilen versucht hat. Ein solcher Betrug wird natürlich leicht erkannt, wenn man etwas von der Säure verdampfen lässt und den Rückstand prüft.

Hydrogenium sulphuratum. Für die Entwickelung von *Schwefelwasserstoffgas* haben Ullgren (Zeitschrift für analytische Chemie VIII, 43) und Seelhorst (das. S. 139) Apparate ermittelt, welche alle bekannten Uebelstände zu beseitigen streben und auch zur Entwickelung von Wasserstoffgas und Kohlensäuregas verwandt

werden können, und Jicinsky (am angef. O. S. 56) hat einen Apparat zur Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas construirt, den man in der Tasche bei sich führen kann.

Alle diese Apparate sind sehr sinnreich ausgedacht, von den 3 Autoren sehr bewährt gefunden, beschrieben und durch Holzschnitte versinnlicht, und muss ich mich hier begnügen, darauf hingewiesen zu haben.

Aqua hydrosulphurata. Zur Bereitung von Schwefelcalcium und zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff daraus für die Sättigung von Wasser mit demselben hat Werner (Pharmac. Zeitschrift für Russland VII, 812) ein Verfahren angegeben, worin das etwaige Neue besser ungedruckt geblieben wäre und bleiben wir daher lieber bei einer der bekannten practischen Methoden.

Ein eben solches Urtheil hat auch Peltz (Pharm. Zeitschrift für Russland) über diese Angaben gefällt.

Phosphorus. Phosphor.

Das Verhalten des *Phosphors* gegen Alkalien ist genauer von Blondlot (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4. Ser. IX, 9) und von Commaille (Compt. rend. LXVIII, 263) studirt worden.

Es ist schon lange bekannt gewesen, dass sich der Phosphor in Berührung mit fixen Alkalien und alkalischen Erden bei Gegenwart von Wasser unter Assimilirung der Bestandtheile desselben mit Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas in unterphosphorigsaures Salz verwandelt, ein Process, der bei einer Unterstützung von Wärme rascher verläuft. Es war ferner schon seit etwa 50 Jahren durch Vogel bekannt, dass sich der Phosphor in Ammoniakliquor ganz schwarz färbt.

Blondlot hat nun gefunden, dass der Process mit einer Lösung der *fixen Alkalien* sich ganz anders gestaltet, wenn man den Phosphor damit übergossen kalt und fest verschossen stehen lässt. Es entwickeln sich dann anfangs wohl einige Gasblasen daraus, aber die Entwickelung derselben verlangsamt sich allmälig und hört bald ganz auf, während sich der Phosphor schliesslich in ein citronengelbes Pulver verwandelt hat, welches Blondlot später auf seine Natur erforschen will. Er hat ferner gefunden, dass die Erfolge mit Ammoniak sehr verschieden sind, je nachdem man auf den Phosphor gasförmiges Ammoniak oder concentrirten oder verdünnteren Ammoniakliquor einwirken lässt. Den Erfolg mit gasförmigem Ammoniak behält er einer späteren Untersuchung vor. Uebergiesst man den Phosphor mit *starkem* Ammoniakliquor, so färbt er sich anfangs braun, darauf grünlich und zuletzt zerfällt er zu einem schönen schwarzen Pulver, eine Verwandlung, die im Dunklen langsam, aber im diffusen Tageslichte viel rascher vor sich geht. Im sehr *verdünnten* Ammoniakliquor erfolgt diese Verwandlung des Phosphors nur unvollkommen bis zur schmutzig grünen Färbung, aber man kann das Product dann durch Schwefelkohlenstoff von unverändert gebliebenem Phosphor befreien und

dadurch dasselbe schwarze pulverförmige Product erhalten, wie mit starkem Ammoniakliquor. Dieses Pulver ist sowohl unter Wasser als auch in der Luft anfangs unveränderlich, bleibt es aber längere Zeit mit der Luft im Verkehr, so entwickelt es eine kleine Menge von Ammoniak, während es allmälig eine gelbe Farbe annimmt und darauf sich fast eben so passiv zeigt, wie der rothe amorphe Phosphor, aber es unterscheidet sich davon wesentlich dadurch, dass es sich mit Ammoniakliquor übergossen alsbald wieder in das ursprüngliche schwarze Pulver verwandelt, während der amorphe rothe Phosphor durch Ammoniakliquor gar nicht verändert wird. Die Natur des schwarzen und des gelben Products von Phosphor durch Ammoniakliquor verspricht Blondlot genauer zu erforschen. Aber darin ist ihm

Commaille bereits zuvorgekommen. Uebergiesst man den Phosphor in Stücken mit Ammoniakliquor von 0,930 spec. Gew., so färben sich dieselben innerhalb 14 Tagen bis ins Innerste schwarz, und das dabei frei werdende Gas ist ein Gemisch von 90 Procent Phosphorwasserstoff und 10 Procent freiem Wasserstoff. Uebergiesst man den Phosphor dagegen mit Ammoniakliquor von 0,970 spec. Gew. und setzt man ihn damit etwa 18 Monate lang dem Tageslichte aus, so findet man ihn dann in eine spröde, blättrige, matt gelbe und mit einem broncegrünen Häutchen überzogene Masse verwandelt, entstanden unter entsprechend langsamer Entwickelung eines aus etwa gleichen Volumen Phosphorwasserstoff und freien Wasserstoff bestehenden Gases. Dieser gelbe Körper besass die von Blondlot angegebenen Eigenschaften und färbte sich auch in Ammoniakliquor schwarz. Commaille hat ihn analysirt und nach der Formel HP^3 zusammengesetzt gefunden, in Folge dessen er ein bisher noch unbekanntes Hydrür von Phosphor ist.

Ist nun hiermit auch die Natur des gelben Körpers erwiesen, so erscheint damit doch die Beziehung, in welcher er zu dem schwarzen Product steht, noch nicht recht klar. Entsteht inzwischen der gelbe Körper aus dem schwarzen durch Verlust von Ammoniak und dieser schwarze wiederum aus dem gelben in Ammoniakliquor durch Aufnahme von Ammoniak, so sollte man wohl vermuthen können, dass der schwarze Körper stickstoffhaltig sey und eine amidartige Natur habe?

Nicklès (Journ. de Pharm. et de Ch. 4. Ser. IX, 101) hat verschiedene chemische Reactionsverhältnisse des Phosphors untersucht und dabei die folgenden interessanten Resultate erhalten:

Während der Phosphor in seiner gewöhnlichen dichten Stangenform die Eigenschaft besitzt, unter den oben angeführten Verhältnissen nicht allein im Ammoniak, sondern auch, wie Nicklès nachweist, in Kalilauge schwarz zu werden, besitzt er diese Fähigkeit nicht in dem zertheilten festen Zustande, welchen er z. B. in der als Rattengift bekannten Phosphorpasta oder durch Lösen in fetten Oelen und in Schwefelkohlenstoff erhalten hat, wozu der

letztere aber jedenfalls nach Millon (Jahresb. für 1868 S. 200) völlig von freiem Schwefel gereinigt angewandt werden muss.

Die erwähnte Phosphorpasta schwärzt sich auch nicht durch Bildung von schwarzem Phosphorkupfer, wenn man sie mit einer Lösung von Kupfervitriol versetzt. Inzwischen handelt es sich dabei nicht um einen Verlust der Verwandtschaft beim Phosphor, sondern nur um ein mechanisches Hinderniss, denn bringt man ein Lösungsmittel für den Phosphor hinzu, z. B. Schwefelkohlenstoff, so erfolgt sogleich die Bildung von Phosphorkupfer und Schwärzung dadurch. Alkohol vermag hier zwar den Schwefelkohlenstoff nicht zu ersetzen, aber wahrscheinlich überzieht den Phosphor darin ein Fett, was der Alkohol nicht wegnimmt.

Die Lösungen des Phosphors in Oelen, Alkohol und Schwefelkohlenstoff scheiden aus einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd schwarzes Phosphorkupfer ab.

Dagegen scheidet eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff aus Kupferchlorid zunächst blassgelbes Kupferchlorür und aus Quecksilberchlorid weisses Quecksilberchlorür ab, die sich dann beide erst langsam durch weitere Verwandlung in Phosphormetalle schwärzen.

Auf essigsaures Bleioxyd, schwefelsaures Zinkoxyd, weinsaures Eisenoxyd-Kali etc. wirkt eine Lösung des Phosphors in Schwefelkohlenstoff nicht.

In einer stark mit Ammoniak übersättigten Lösung von Kupfervitriol und Kupferchlorid überziehen sich Phosphorstangen mit metallischem Kupfer, während eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff schwarzes Phosphorkupfer daraus abscheidet.

Aus einer mit Kali im Ueberschuss versetzten klaren Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd. oder Zinkchlorid schwärzen sich Phosphorstangen mit Entwickelung von wenig Phosphorwasserstoffgas, während eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff beim Durchschütteln damit alles Zink als Phosphorzink in Gestalt eines weissen Niederschlags daraus abscheidet, was aber an der Luft so veränderlich ist, um für den Arzneigebrauch vielleicht nicht richtig gesammelt und angewandt werden zu können.

Oleum phosphoratum. Die Vorschrift zur Bereitung dieses Präparats nach dem Französischen Codex von 1866 ist von Mehu (Journ. de Pharm. et de Ch. 4. Ser. VIII, 37 und IX, 13 und 95) sehr unzweckmässig befunden worden, und hat er daher eine Reihe von Versuchen und Beobachtungen angestellt und deren interessante Resultate mitgetheilt, welche alle Fragen darüber aufklären und welche auch zur Herstellung eines nicht allein zweckmässigen, sondern auch *haltbaren* Präparats führen.

Die Französische Pharmacopoe verlangt nämlich 1 Theil Phosphor in 50 Theilen Süssmandelöl durch Erhitzen im Wasserbade aufzulösen, nach dem Erkalten die gesättigte Lösung von dem wieder ausgeschiedenen Phosphor abzuklären und verschlossen aufzubewahren. Bei einem so hergestellten Präparate machte Mehu

die Erfahrung, dass es sich nicht allein, wie jedem Apotheker längst bekannt ist, beim Aufbewahren verändert, namentlich wenn es dabei dem Lichte ausgesetzt ist, sondern auch dass es nach dem Erkalten noch nicht alle den Phosphor abgesetzt hat, welcher bei gewöhnlichen Temperaturen in dem Oel aufgelöst bleiben kann, demnach allmälig noch Phosphor ausscheidet, der bei der Dispensirung eines noch übersättigten Oels offenbar gefährlich werden muss.

Zunächst kam es also darauf an, genau zu erfahren, wie viel Phosphor das Mandelöl überhaupt aufzulösen und aufgelöst zu erhalten vermag, und hat nun Mehu gefunden, dass 1 Theil Phosphor dazu 80 Theile von dem Mandelöl bedarf. Man kann den 1 Theil wohl in 70 Theilen Oel auflösen, aber am folgenden Tage erblickt man in dem Oel schon abgeschiedene Phosphorkrystalle, die sich darauf noch mehrere Tage hindurch vermehren, bis jenes Verhältniss von 1 : 80 eingetreten ist, welches demnach nicht allein dem Franz. Codex, sondern auch allen neuen deutschen Pharmacopoeen entspricht (abgesehen von dem Campher, welchen einige derselben noch daneben fordern). Mehu weist nun darauf hin, dass nach neueren Werken 1 Theil Phosphor 1600 und nach anderen 160 Theile Oel zur Auflösung bedürfe, und welche schwere Unfälle es in Gefolge haben würde, wenn Aerzte im guten Glauben daran eine „Potio phosphorata“ formulirten, von welcher sie bei der gewöhnlichen Verordnung Dosen verschlucken lassen würden, deren jede, wenn das Oel richtig bereitet sey, 1 Decigramm (!) Phosphor enthalte.

Mehu hat daneben auch noch mehrere andere fette Oele auf ihr Lösungsvermögen für den Phosphor geprüft und gefunden, dass Olivenöl, Sesamöl, Mohnöl und Erdnussöl ungefähr eben so viel Phosphor lösen und in Lösung halten können, wie Mandelöl (nämlich 1 : 80), dass dazu von Mandelöl und Erdnussöl allenfalls auch schon 78 Theile für 1 Theil Phosphor ausreichen, dass ferner von den verschiedenen Arten des Rüböls, von Leinöl, Buchöl, Leberthran und Klauenfett schon 70 und vom Ricinusöl dagegen nur 105 Theile 1 Theil Phosphor zu lösen und in Lösung zu halten vermögen. Das Lösungsvermögen ist demnach nicht bei allen flüssigen Fetten ein gleiches.

Was dann die Haltbarkeit des Oleum phosphoratum im Uebrigen anbetrifft, so hat Mehu gefunden, dass der Phosphor ungleich weniger auf das Oel selbst, wie auf die in demselben (wenn sie auf gewöhnliche Weise bereitet worden sind) vorkommenden fremden Stoffe (Schleim, Harze, Proteinstoffe) einwirkt, und dass er gerade daraus die bekannten Absätze in dem Oel beim Aufbewahren hervorbringt. Es handelte sich also zur Herstellung eines möglichst haltbaren Präparats auch um die Entfernung jener fremden Körper aus dem vorgeschriebenen Mandelöl, und dazu hat er es eben so einfach als zweckmässig befunden, dass man das Oel vorsichtig bis zu dem Grade erhitzt, bei welchem nicht allein ein etwaiger Gehalt an Wasser daraus weggeht, sondern auch jene

fremden Körper verkohlt und ausgeschieden werden, wobei zugleich auch die dadurch bedingte Färbung des Oels verschwindet. Bei +175° erfolgte diese Reinigung noch nicht genügend, wohl aber wenn man die Erhitzung auf +200° und schliesslich auf +250° steigert und dieselbe lange genug unterhält. Er bringt daher das Oel in eine Porcellanschale, stellt ein Thermometer hinein, erhitzt anfangs bis zu 150° und darauf, wenn kein Wasserdampf mehr weggeht, auf +200° und schliesslich auf 250°, bis das Oel farblos geworden und einen braunen Absatz erzeugt hat. Man lässt dann erkalten und filtrirt. Das Oel ist nun ungefärbt oder fast farblos und wird in dem letzteren Falle so farblos wie Wasser, wenn man es noch einige Tage lang der Sonne aussetzt. Alle Sorten des Mandelöls entfärben sich jedoch nicht gleich leicht, was wahrscheinlich davon herkommt, dass es mit dem Oel aus den Kernen von anderen Pomaceen und Amygdaleen (Jahresb. für 1868 S. 330) versetzt oder ganz substituirt in den Handel gebracht wird.

Diese Reinigungsweise hat Mehu auch bei anderen fetten Oelen angewandt und gefunden, dass sie sich dadurch nicht alle eben so leicht entfärben, wie das Mandelöl, und dass einige Oele dabei auch zersetzt werden. Während nämlich Sesamöl und Erdnussöl durch das Erhitzen eben so farblos wie Mandelöl werden, und durch diese einfache Behandlung viel werthvoller für den Handel gemacht werden können, behält das Olivenöl noch einen Theil des Chlorophylls und dadurch eine grünliche Farbe, und erfahren Leinöl, Wallnussöl, Buchöl und Sonnenblumenöl nur eine sehr unvollständige Entfärbung. Aber nach einer solchen Behandlungsweise können sie an der Sonne viel rascher und vollständiger ausgebleicht werden, wie vor derselben, wofür namentlich das Leinöl ein beachtenswerthes Beispiel darbietet. *Ricinusöl* gibt beim Erhitzen viel Wasserdampf ab und geräth schon bei +150° in lebhaftes Sieden; wie schon angeführt löst dasselbe viel weniger Phosphor auf und scheidet auch einen etwaigen Ueberschuss beim Erkalten und Stehen nur sehr langsam ab, und *Mohnöl* verhält sich beim Erhitzen so eigenthümlich durch Veränderung seiner Beschaffenheit, dass dasselbe genauer chemisch verfolgt zu werden verdient.

Die durch das Erhitzten gereinigten fetten Oele zeigen übrigens kein grösseres Lösungsvermögen für Phosphor, geben aber damit haltbarere Lösungen, und daher wählt man für die Bereitung von Oleum phosphoratum jedenfalls ein solches und zwar, wenn auch Sesamöl und Erdnussöl sich gleich gut dazu eignen würden, der gesetzlichen Bestimmung wegen ausschliesslich nur das Mandelöl, nachdem es durch obiges Erhitzen gereinigt worden, und um auch damit ein im Lichte unveränderliches Präparat zu erzielen, 100 Theile davon auf 1 Theil Phosphor. Man wählt den noch farblosen und glasklaren Phosphor (nie roth oder weiss und undurchsichtig gewordenen), wirft den Phosphor hinein, erhitzt wie gewöhnlich im Wasserbade bis zu +80°, verschliesst und schüttelt bis zur völligen Lösung.

Das so hergestellte Oel ist fast farblos, selbst im directen Sonnenlichte unveränderlich und, weil es auch in anderen Beziehungen gewiss höchst zweckmässig nur 1 Procent Phosphor enthält, keinem Wechsel im Gehalt an demselben unterworfen. Es leuchtet im Dunkeln, wie bekannt, sehr schön, verdünnt man es aber noch mit der 4fachen Menge Oel, so leuchtet es bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr, das Leuchten tritt jedoch wieder auf, wenn man es nach dem Verdünnen erhitzt, und das Leuchten beim Erhitzen kann noch wahrgenommen werden, wenn der Gehalt an Phosphor durch das Verdünnen auf 0,00001 von dem Oel vermindert worden ist.

Diese Eigenschaft, im Dunklen zu leuchten, kann bekanntlich durch gewisse Zusätze aufgehoben werden, und hat Mehu eine lange Reihe von Körpern, welche jemals in der Praxis damit in Berührung kommen könnten, auf diese Fähigkeit geprüft und gefunden, dass das Leuchten *aufgehoben* wird

1) durch *sauerstofffreie ätherische Oele*, wie Bergamottöl, Citronenöl, Copaivabalsamöl, Lavendelöl, Muscatblüthöl, Senföl, Rosmarinöl, Terpenthinöl, Pfeffermünzöl und Thymen, an deren Spitze jedenfalls das Terpenthinöl steht, indem davon schon 1 Procent genügt, um das Leuchten zu beseitigen.

2) durch andere gasförmige und flüssige *Kohlenwasserstoffe*, als Benzin, Steinöl (Naphta) und ölbildendes Gas, welche sämmtlich sehr stark wirken.

3) durch *Schwefeläther* und *Schwefelkohlenstoff*, welche so kräftig wirken, dass die Berührung ihres Dampfes mit dem Phosphoröl genügt, das Leuchten sofort zu unterbrechen.

Dagegen besitzen diese Eigenschaft nicht mehr, wie fette Oele durch Verdünnung, oder nur schwach und in dem Maasse, wie sie sauerstofffreie Oele natürlich enthalten, wiederum ungleich:

Anisöl, Bittermandelöl, Cajeputöl, Chamillenöl, Zimmetöl, Nelkenöl, Nelkenkassiaöl, Melissenöl, Fenchelöl, Geraniumöl, Kirschlorbeeröl, Rosenholzöl, Santalholzöl, Sassafrasöl, Verbenenöle und Campher.

Gar keine Wirkung zeigen auf dieses Leuchten die folgenden verschiedenartigen Körper:

Aethyl-Alkohol, Methyl-Alkohol, Amyl-Alkohol, Phenyl-Alkohol, Essigäther, Kreosot, Aethylbromür, Chloroform, Cyan und Kohlensäure.

Gewöhnlich ist das Phosphoröl bisher auch innerlich angewandt worden in Gestalt einer

Emulsio phosphorata bereitet l. a. z. B. nach Soubeiran aus 8 Grammen Phosphoröl, 8 Grammen Gummi arabicum, 38 Grammen reinem Wasser, 60 Grammen Pfeffermünzwasser und 90 Grammen Zuckersyrup, oder nach Tavignot aus 0,1 Gramm Phosphor, 10 Grammen Mandelöl, 2 Grammen Gummi arabicum und 90 Grammen Gummisyrup. Oder in Gestalt eines

Potio phosphorata bereitet l. a. z. B. nach Soubeiran aus 8 Grammen Phosphoröl, 8 Grammen Gummi arabicum, 100 Grammen Pfeffermünzwasser und 60 Grammen Zuckersyrup.

Mehu findet es nun zweckmässig, diesen Formen ein wenig Aether zuzusetzen, um die Phosphorescenz derselben zu vernichten, und gegenwärtig empfiehlt er ein Phosphoröl herzustellen, welches in 150 Theilen nur 1 Theil Phosphor enthält, davon allemal 15 Centigrammen mit ein Minimum Aether versetzt in Leimkapseln einzuschliessen, und diese

Capsulae Olei phosphorati verschlucken zu lassen, deren jede 1 Milligramm Phosphor enthält.

Nachdem der *Phosphor* als inneres Heilmittel bei Französischen Aerzten in neuester Zeit eine besondere Berücksichtigung gefunden hat, ist auch ein Streben rege geworden, die zweckmässigste Form für seine Dispensirung zu ermitteln, und nachdem man bisher das soeben nach neuen Forschungen besprochene Oleum phosphoratum dazu verwandt hatte, glauben Vigier und Curie (Journ. de Pharm. et de Ch. 4. Ser. VII, 374) in dem

Zincum phosphoratum = PZn^3 ein das Phosphoröl in allen Beziehungen übertreffendes Präparat erkannt zu haben, in Folge dessen wir es hier als ein neues Heilmittel aufnehmen.

Dieses Phosphorzink kann man wohl, wie chemische Lehrbücher ausweisen, auf mehrfache Weise herstellen, aber für den Arzneigebrauch muss es natürlich von stets gleicher physikalischer Beschaffenheit und dadurch bedingter gleicher Wirksamkeit bereitet werden, um den bei der Anwendung gemachten Erfahrungen sicher zu entsprechen.

Vigier und Curie haben das von ihnen so zweckmässig befundene Präparat nach der von Dulong früher ermittelten Methode dargestellt, dadurch nämlich, dass sie dampfförmigen Phosphor über nicht blos schmelzendes sondern bis zum Sieden erhitztes metallisches Zink leiteten, während zur Verhinderung einer Oxydation ununterbrochen ein Strom von getrocknetem Wasserstoffgas durch den Apparat geführt wurde, bis schliesslich das Zink durch und durch in die richtige Verbindung übergeführt worden war.

Je nach den Umständen ist das Präparat dann krystallinisch, schwammig oder geschmolzen, aber darum doch constant in der Zusammensetzung. Es ist ferner auf dem Bruch glasig, metallisch glänzend, zerreibbar, und wird leicht von Säuren, selbst Milchsäure angegriffen, unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas und mit Bildung von Zinkoxydsalzen.

Proust (Gazette méd. de Paris 1869) findet jedoch diese Bereitungsweise schon für Chemiker im Kleinen und daher um so viel mehr für Pharmaceuten im grossen Maassstabe schwer ausführbar, weil sie einen complicirten Apparat, worin das Zink einer Temperatur von +500° bis 600° ausgesetzt werden könne, und besondere Geschicklichkeit in chemischen Arbeiten voraussetze, und hat er sich daher bemüht, ein anderes einfacheres Verfahren zu ermitteln, nach welchem das Präparat aber doch von derselben Beschaffenheit erhalten würde, und ist ihm dieses dadurch geglückt,

dass er metallisches Zink in der Rothglühhitze auf Phosphorwasserstoffgas einwirken lässt und dabei zur Verhinderung einer oxydirenden Wirkung der Luft fortwährend trocknes Stickgas durch den Apparat treibt. Die Operation gestaltet sich nun so:

Man bringt das metallische Zink auf ein Schiff und schiebt es mit diesem in eine Porcellanröhre, deren mittleres Stück, worin das Schiff liegt, während des Durchgehens der Mischung von Phosphorwasserstoffgas und Stickgas rothglühhend erhalten wird. Das vordere Ende der Porcellanröhre verbindet man mit dem Tubus einer 3halsigen Woulff'schen Flasche, welche Wasser zum Waschen des durchgehenden Gasgemisches enthält, mittelst einer einschenklichen Glasröhre. (Sollte es nicht erforderlich seyn, das Gasgemisch erst noch durch ein zwischen diese Waschflasche und der Porcellanröhre angebrachtes Rohr durch einen entwässernden Körper streichen zu lassen?) Diese Waschflasche steht mit einer zweiten Woulff'schen Flasche in Verbindung, welche sehr verdünnte Salzsäure enthält, in die man durch den Tubus nach Bedürfniss allmälig Phosphorcalcium zur Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas einträgt. Endlich so hat man diese Flasche mit einem Kolben verbunden, in welchem nach Corenwinder aus einem Gemisch von Salmiak und salpetrigsaurem Kali reines Stickgas entwickelt wird. Wie nun leicht einzusehen mischt sich dieses indifferente Gas in der ersten Woulff'schen Flasche mit dem darin erzeugten Phosphorwasserstoffgas, führt dieses mit durch die Waschflasche bis auf das rothglühende Zink, welches daraus den Phosphor aufnimmt, während der abgeschiedene reine Wasserstoff mit dem Stickgas gemengt durchgeht, und muss dieses Durchstreichen so lange fortgesetzt werden, bis das Zink völlig in Phosphorzink verwandelt worden ist, was man daran erkennt, dass aus dem Porcellanrohr ausser den beiden Gasen auch Phosphor hervorkommt, zu welchem Zwecke man auf das Ende einen Glaskolben aufgeschoben hat. Das Product soll völlig eben so beschaffen seyn, wie Vigier & Curie davon angeben.

Uebrigens ist Proust der Meinung, dass wahrscheinlich auch andere, viel leichter darstellbare Phosphormetalle dieselben Dienste als Arzneimittel zu thun vermöchten, und will darüber weitere Versuche anstellen.

Das Phosphorzink ist selbstverständlich sorgfältig verschlossen aufzubewahren, und für die directe Anwendung des Phosphorzinks als Heilmittel empfehlen Vigier & Curie insbesondere

1. *Pilulae Zinci phosphorati*, von denen 100 Stück aus 80 Centigrammen Phosphorzink und 130 Centigrammen Süssholzpulver mit 90 Grammen Gummisyrup bereitet und dann versilbert werden sollen. Jede Pille enthält 1 Milligramm activen Phosphor. Und

2. *Pulveres Zinci phosphorati*, wozu man 40 Centigrammen Phosphorzink mit 5 Grammen Stärke innig mischen und das Gemisch in 50 gleiche Pulver theilen soll, so dass jedes Pulver 1 Milligramm wirksamen Phosphor enthält.

Dass übrigens das Phosphorzink sehr giftig wirkt und mit aller Vorsicht therapeutisch administrirt werden muss, zeigen die im vorigen Jahresberichte S. 462 gemachten Mittheilungen.

Acidum phosphoricum. Die *Phosphorsäure* kann, wie Lindner nach einer Mittheilung von Krämer (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft II, 310) entdeckt hat, auch in schönen durchsichtigen Prismen erhalten werden, welche nach der Formel $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\not{P}}\dot{\not{H}}^{3}$ zusammengesetzt sind. In dieser Gestalt erhält man sie, wenn man eine Lösung von reiner Phosphorsäure gerade so weit verdunstet, dass das rückständige Liquidum genau die 3 Wasseratome auf 1 Atom Phosphorsäure enthält, worauf es beim Erkalten zu jenen Krystallen erstarrt.

Zur leichten practischen Herstellung bestimmt man das spec. Gewicht einer vorliegenden Phosphorsäurelösung, berechnet danach den Gehalt an reiner Phosphorsäure, und verdunstet sie in einer tarirten Schale, bis der Rückstand so viel wägt, dass er obiger Formel entspricht, welche einen Wassergehalt von 27,45 Procent ausweist.

Lindner glaubt, dass diese krystallisirte Säure viel zweckmässiger zum medicinischen Gebrauch sey, wie das bisherige Acidum phosphoricum glaciale. Aber dieses Arzneimittel enthält nicht ^{c}Phosphorsäure wie die obige krystallisirte Säure, sondern ^{b}Phosphorsäure und ist ausserdem nur mit 2 Atomen Wasser verbunden, welches 20,15 Proc. darin beträgt (Jahresb. f. 1867 S. 202).

Arsenicum. Arsenik.

Unter gewissen leicht erfüllbaren Umständen hat Bettendorf (Zeitschrift für Chemie N. F. V, 492) eine Lösung von Zinnchlorür als ein ausgezeichnetes Reagens auf *Arsenik* erkannt, mag dasselbe als arsenige Säure oder als Arseniksäure vorhanden seyn, und selbst auch bei Gegenwart von Antimon anwendbar gefunden.

Das Zinnchlorür muss hierzu auf die Weise hergestellt werden, dass man rauchende Salzsäure mit Zinnfolie in der Wärme behandelt, bis sich diese nicht mehr darin auflöst, und die dann von dem überschüssigen Zinn abgeschiedene Flüssigkeit noch mit Salzsäuregas sättigt.

Befinden sich die Säuren des Arseniks in blossem Wasser aufgelöst, so reagirt jene Zinnchlorürlösung nicht darauf, setzt man aber den Lösungen der Arseniksäuren so viel rauchende Salzsäure zu oder sättigt man ihre Lösungen in Wasser mit Salzsäuregas bis zu dem Grade, dass sie schwach rauchen, so bewirkt das neue Reagens eine so vollständige Reduction und Abscheidung von metallischem Arsenik, dass man dadurch selbst noch bis zu 1 Millionstel Arsenik vom Gewicht der Flüssigkeit bestimmt entdecken kann, nur muss man bei stark verdünnten Flüssigkeiten die Abscheidung eine Zeitlang abwarten.

Da diese Reduction nicht in Wasserlösungen erfolgt, sondern erst dann, wenn Salzsäure bis zum Rauchen darin vorhanden ist, so folgert Bettendorf daraus, dass die Arseniksäuren durch die viele Salzsäure in Arsenikchloride verwandelt würden, und dass das neue Reagens nur auf diese Chloride reducirend wirke:

$$\left.\begin{matrix} AsCl^3 \\ 3SnCl \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} As \\ 3SnCl^2 \end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} AsCl^5 \\ 5SnCl \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} As \\ 5SnCl^2. \end{matrix}\right.$$

Unter denselben Umständen wirkt das neue Reagens nicht auf Antimonverbindungen reducirend und abscheidend, selbst nicht beim Erwärmen, so dass also deren Gegenwart nicht auf die Entdeckung des Arseniks störend wirkt. Ebenso haben organische Säuren, Schwefelsäure, Phosphorsäure und überhaupt die sich gegen Zinnchlorür indifferent verhaltenden Salze keinen störenden Einfluss darauf.

Das durch das neue Reagens sich abscheidende Arsenik tritt in Gestalt eines braunen voluminösen Niederschlags auf, der, wenn man ihn mit Salzsäure und dann mit Wasser wäscht, zwischen Löschpapier presst und über Schwefelsäure in einer Luftpumpe trocknet, ein graues Pulver darstellt, welches beim Reiben im Achatmörser Metallglanz annimmt und beim Verflüchtigen immer etwas Zinnoxyd zurücklässt, welches $1\frac{1}{2}$ bis etwas über 4 Proc. davon betragen kann. Ohne etwas Zinn hat Bettendorff das Arsenik nicht abgeschieden erhalten können.

Von dieser Entdeckung hat Bettendorff eine offenbar glückliche Anwendung gemacht, theils um einige Antimonpräparate auf Arsenik zu prüfen, und theils um Salzsäure sowohl auf Arsenik zu prüfen als auch von Arsenik zu reinigen, worüber nachher in diesem Berichte bei den betreffenden Körpern das Speciellere vorkommen wird.

Sulfidum arsenicosum $= AsS^3$. Ueber die Angabe, dass sich das *arsenige Sulfid* (Auripigment) nicht blos in einer Lösung von einfach kohlensaurem Natron, sondern auch in der Lösung von doppelt kohlensaurem Natron löse, hat Biltz (Archiv der Pharm. CXC, 9) genaue Versuche angestellt und gefunden, dass es sich in dem letzteren nur dann löst, wenn es nicht vollständig Bicarbonat ist, demnach wie wohl gewöhnlich einen kleinen Gehalt an einfach kohlensaurem Natron besitzt, der die Lösung bedingt. Leitet man z. B. in eine Lösung des arsenigen Sulfids in einfach kohlensaurem Natron Kohlensäure ein, so wird das Sulfid in dem Maasse, als sich dadurch Bicarbonat erzeugt, allmälig und zuletzt, wie durch andere Säuren, vollständig niedergeschlagen.

In Folge dieser Erfahrung glaubte Biltz dann, von einem Natronbicarbonat, dem eine kleine Menge von Kohlensäure fehle, vielleicht eine nützliche Anwendung machen zu können, um Goldschwefel auf Schwefelarsenik prüfen und damit also das letztere aus dem ersteren ausziehen und darauf aus dem Filtrat durch Säure ausfällen zu können. Allein der Versuch mit einem bestimmt Schwefelarsenik enthaltenden Goldschwefel gab auffallen-

derweise kein Resultat, indem das davon wieder abfiltrirte fehlerhafte Natronbicarbonat auf Zusatz von Säure völlig klar blieb und keine Spur von Schwefelarsenik abschied. Die Ursache davon erkannte er dann bei der weiteren Verfolgung in Antimonoxyd, welches jeder Goldschwefel mehr oder enthält, und welches mit dem mangelhaften Natronbicarbonat einerseits Antimonoxydnatron und anderseits völliges Natronbicarbonat erzeugt, welches letztere kein Schwefelarsenik auflösen kann. Eine solche Prüfung würde mithin nur dann ein Resultat geben, wenn dem Natronbicarbonat sehr viele Kohlensäure fehlte und der Antimonoxydgehalt im Goldschwefel sehr gering wäre, aber auf solche Eventualitäten wagt Biltz mit Recht keine empfehlenswerthe Prüfung zu gründen.

Stibium. Antimon.

Bei den neueren Bestrebungen zur Herstellung *arsenikfreier* Antimonpräparate, wie sie die Preussische und andere neuere Pharmacopoeen bestimmter wie früher fordern, und namentlich zur Ermittelung einer eben so sichern wie empfindlichen Prüfungsmethode derselben auf Arsenik ist auch die niemals zur Entscheidung gebrachte Frage wieder verhandelt worden, ob das *metallische Antimon* beim Verflüchtigen an der Luft einen dem Arsenik zwar nicht völlig gleichen, aber doch ähnlichen und daher leicht Täuschungen hervorrufenden Geruch verbreite. Am entschiedensten haben, wie Wittstein in einer Notiz zu der nachfolgenden Arbeit von Rump nachweist, wohl Buchner & Herberger im Jahr 1831 (Buchn. Repert. XXXVIII, 381) dem Antimon einen solchen Geruch beigelegt, indem sie bestimmt erklärten, „dass dem reinsten an der Luft schmelzenden metallischen Antimon ein knoblauchartiger Geruch eben so gut wie dem Arsenik zukomme, und dass es unbillig, ja ungerecht wäre, aus einem knoblauchartigen Geruche gleich auf Arsenik schliessen zu wollen, im Fall dessen Gegenwart auf anderem und bestimmterem Wege nicht nachgewiesen werden könne.“ Eine weniger bestimmte und mehr den nachher zu berichtenden Auffassungen von Rump entsprechende Bemerkung findet sich in Dulk's Commentar zur Preuss. Pharmacopoe 3. Aufl. I, 959, worin gesagt wird: „Bei der Probe vor dem Löthrohre erregt nun zwar das reine Antimon keinen dem Arsenik sich annähernden Geruch, es erregt aber eine leichte reizende Empfindung auf die Geruchsnerven etc.“ Bei der bekanntlich schwierigen und erst in neuerer Zeit einigermaassen gelungenen Herstellung eines völlig arsenikfreien Antimons lassen jene Angaben aber doch wohl immer noch die Frage unentschieden, ob bei den Versuchen jener Chemiker auch wirklich ein völlig arsenikfreies Antimon vorgelegen habe. Vrgl. weiter unten auch die Angaben von Pfaff beim „Stibium oxydatum“ und von Stromeyer beim „Tartarus stibiatus.“

Für die Verwendung der Antimonpräparate als Heilmittel dürfte eine Spur von Arsenik in denselben wohl keine oder doch nur

sehr untergeordnete Bedeutung haben, da solches offenbar schon immer meist der Fall gewesen ist, eine grosse und ganz strenge zu berücksichtigende Bedeutung hat dagegen selbst die geringste Menge von Arsenik in den Antimonpräparaten für gerichtlich chemische Untersuchungen, zumal man selbst Brechweinstein bei Vergiftungen als Rettungsmittel mit anzuwenden pflegt, und hat offenbar dieser Umstand die Herausgeber der neuen Pharmacopoeen veranlasst, die Antimonpräparate bestimmter wie früher arsenikfrei zu verlangen. Um dieser Anforderung zu genügen, handelt es sich selbstverständlich 1) um eine *Bereitung* der Antimonpräparate, welche das Arsenik völlig ausschliesst, sey es nun, dass man dabei am allereinfachsten von einem völlig arsenikfreien Antimonium crudum ausgeht, als welches das von der Caspari-Zeche (Jahresb. für 1860 S. 101) gilt, oder eine Bereitungsweise wählt, bei der ein etwaiger Arsenikgehalt völlig abgeschieden wird (wobei jedenfalls nicht ausser Acht gelassen werden darf, dass auch der zu manchen Präparaten erforderliche Schwefel ebenfalls selten frei von Arsenik ist), und 2) um eine sichere *Prüfungsweise* dieser Präparate auf Arsenik. In beiden Beziehungen ist bekanntlich schon viel erforscht und geschrieben worden, und haben auch die neuen strengeren Forderungen wiederum mehrseitige Nachforschungen hervorgerufen mit sehr wichtigen Resultaten, über die ich in den jetzt folgenden Artikeln berichten werde.

Prüfung des Antimons und der Präparate desselben auf Arsenik. Die einfachste, sicherste und empfindlichste Methode dazu scheint offenbar Bettendorff angegeben zu haben, wie sie in ihrer Ausführung und Bedeutung schon beim Arsenik (S. 194) referirt worden ist, und zu der die schon dort beschriebene salzsäurehaltige und dadurch rauchende Lösung von Zinnchlorür als Reagens erforderlich ist, so dass es sich hier nur noch um die Vorbereitung der Antimonpräparate zur Prüfung mit demselben handelt, von dem Bettendorff aber nur metallisches Antimon, Antimonoxyd und Brechweinstein bespricht, so dass wir die Vorbereitung der übrigen Antimonpräparate dazu zweckmässig ergänzen müssen.

Das *metallische Antimon* muss dazu mit Salpetersäure oxydirt, das Oxyd nach *vollständigem* Abdunsten der überschüssigen Salpetersäure in starker Salzsäure aufgelöst, und die klare Lösung darin mit der rauchenden Zinnchlorürlösung versetzt werden, um dann die Abscheidung von metallischem Arsenik in der angeführten Weise abzuwarten.

Die *Antimonoxyde* brauchen demnach zu dieser Prüfung nur einfach in rauchender Salzsäure aufgelöst zu werden.

Der *Brechweinstein* muss dazu ebenfalls mit so vieler starker Salzsäure behandelt werden, dass er sich völlig klar darin aufgelöst hat. Die Gegenwart der Weinsäure hindert die Reduction und Ausscheidung des Arseniks durch das Zinnchlorür nicht. — Da

nun nach Bettendorff auch Schwefelsäure die Reduction des Arseniks nicht verhindert, so wird man

Die *Antimonsulfide* (Antimonium crudum, Kermes und Goldschwefel) nur einfach mit Salpetersäure zu oxydiren, die überschüssige Salpetersäure vollkommen davon abzudunsten, die rückständige Masse in rauchender Salzsäure aufzulösen, dabei etwa zurückbleibenden Schwefel durch Asbest abzufiltriren und das Filtrat mit dem rauchenden Zinnchlorür zu versetzen haben, um dann die Abscheidung des etwa vorhandenen Arseniks abzuwarten.

Die *Antimonchlorüre* (wozu auch Liquor Stibii muriatici gehört) kann man direct mit rauchender Salzsäure und die klare Flüssigkeit dann sogleich mit dem rauchenden Zinnchlorür versetzen, um die Abscheidung von metallischem Arsenik zu beobachten.

Biltz (Archiv der Pharmac. CXC, 15) scheint dieses einfache Verfahren noch nicht gekannt oder bei einer Nachprüfung nicht sehr anwendbar befunden zu haben, indem er dasselbe nicht erwähnt, aber im Allgemeinen alle Prüfungsmethoden der Antimonpräparate auf Arsenik für nicht befriedigend erklärt und nur die bekannte analytische Probe durch Verpuffen mit salpetersaurem Natron etc. als klar und sicher anerkennt, wenn man sie nur sorgfältig und zweckmässig ausführe und zwar

Bei *Schwefelantimon-Präparaten* in allen Arten und Formen auf folgende Weise:

Man vermischt 1,5 Grammen Schwefelantimon oder ein dazu gehöriges Präparat mit 5 und für Goldschwefel mit 6 Grammen chlorfreien salpetersaurem Natron, trägt diese Mischung zu kleinen Portionen nach einander in einen zum Glühen erhitzten Porcellantiegel so ein, dass die Masse nicht überschäumt und oben an den Seitenwänden keine unoxydirte röthliche Partikelchen bleiben, die daher in dem Maasse, wie sie sich nach dem Aufschäumen zeigen, mittelst eines Spatels fortwährend niedergeschoben werden müssen. Nachdem man dann noch etwas schärfer erhitzt hat, wird die nicht mehr schäumende, gleichförmige und rothglühende Masse noch weich mit einem Spatel herausgenommen, nach dem Erkalten zerrieben und in ein Kölbchen geschüttet; was von der Masse in dem Tiegel hängen geblieben ist, wird mit so viel heissem Wasser heraus- und auf die zerriebene Masse in dem Kölbchen gespült, dass nach dem völligen Aufweichen derselben, Filtriren und Nachwaschen 15 Grammen Filtrat erhalten werden. Das Ungelöste auf dem Filtrum ist nun antimonsaures Natron eventuell untermischt mit Eisenoxyd, Kupferoxyd und schwefelsaurem Bleioxyd, während das farblose Filtrat freies Natron, schwefelsaures Natron und salpetersaures Natron und, wenn Arsenik vorhanden, arseniksaures Natron enthält. Es wird tropfenweise mit Salpersäure bis zur schwach sauren Reaction und, wenn die Entwickelung der rothen Dämpfe von salpetriger Säure ganz vorüber ist, mit einigen Tropfen einer starken Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt und in einer etwa 3/4 Zoll weiten Proberöhre ruhig gestellt, bis sich das von

wenigem nie fehlendem Chlor erzeugte Chlorsilber so abgesetzt hat, dass die unterste Schicht dadurch milchig opalisirend erscheint, die darüber stehende Flüssigkeit aber völlig klar geworden ist. Oben auf diese klare Schicht sucht man nun einige wenige Tropfen von Ammoniakliquor so zu bringen, dass sie sich nicht sogleich, sondern ruhig von selbst damit mischen. Es erzeugt sich dann, wenn Arsenik vorhanden war, das bekanntlich rothe arseniksaure Silberoxyd, was sich bei völliger Ruhe niedersenkt, auf der unteren milchig opalisirenden Schicht halt macht und gerade durch sie leicht erkennbar wird, je nach der Menge in Gestalt eines weisslichen, gelblich weissen, fleischfarbigen oder röthlichen Ringes, ungeachtet das dadurch sich zeigende arseniksaure Silber nur einen Theil des vorhandenen Arseniks betragen kann.

Biltz ist nun der Ansicht, dass man bei der Prüfung der Antimonsulfid-Präparate für medicinische Verwendung in den gesetzlichen Forderungen da stehen bleiben könne, wo sich nur ein weisslicher Ring zeige, indem nach seinen speciellen Versuchen mit Goldschwefel ein solcher nur einen Gehalt von nicht über $^1/_{10}$ Procent Schwefelarsenik ausweise, und $^1/_8$ bis $^1/_5$ Proc. schon einen unzweideutig gefärbten Ring hervorrufe. Biltz hat diese Prüfungsweise die *Ringprobe* genannt.

(Für die Verwendung als Heilmittel dürften selbst die in dem Goldschwefel der früheren Zeit sicher vorhanden gewesenen viel grösseren Mengen von Schwefelarsenik wohl keine Bedeutung haben, aber gerichtlich chemische Untersuchungen könnten, wie ich schon oben angeführt habe, kein brauchbares Resultat geben, wenn auch nur Spuren von Arsenik enthaltende Arzneimittel angewandt worden waren). Biltz gibt auch eine weitere Verfolgung des Arseniks an, wenn die obige Prüfung nur einen zweifelhaften weisslichen Ring von sehr kleinen Mengen des sehr fein zertheilten arseniksauren Silberoxyds ergeben habe:

Man verdünnt die ganze saure und mit salpetersaurem Silberoxyd und Ammoniak versetzte Flüssigkeit mit ihrer halben Volummenge Wasser, filtrirt das erzeugte Chlorsilber vollständig ab, treibt durch Erhitzen unter tropfenweisem Zusetzen von noch nöthiger Salpetersäure die salpetrige Säure *völlig* aus, verdünnt die Flüssigkeit wieder auf das anfängliche Volum, macht sie mit Ammoniak schwach aber bestimmt alkalisch und lässt sie auf einem Wasserbade verdunsten; in dem Maasse, wie dann das überschüssige Ammoniak weggeht, scheidet sich vorhandenes arseniksaures Silberoxyd ab, meist in kleinen mikroscopischen schwarzrothen Krystallen oder, bei weniger Ruhe der Flüssigkeit, in Gestalt eines braunrothen halb flockigen und halb pulverigen Niederschlags. Man lässt jedoch bis zur Trockne verdunsten, worauf der weisse Salzrückstand in ersterem Falle mit schwarzrothen Krystallchen durchsetzt, in dem letzteren Falle aber rosa oder roth gefärbt erscheint. In beiden Fällen weicht man die Salzmasse in Wasser bis zur Lösung des Salzes auf; waren nun jene Krystallchen vorhanden, so

kann man dieselben sich absetzen lassen, decanthirend waschen und rein erhalten, andernfalls erhält man eine röthliche trübe Lösung, woraus man das arseniksaure Silberoxyd abfiltrirt und auf dem Filtrum auswäscht. Jene ausgewaschenen Krystalle versetzt man noch in der Schale mit Salzsäure bis sie sich in Chlorsilber und eine Lösung von Arseniksäure verwandelt haben, befeuchtet auch das arkeniksaure Silberoxyd auf dem Filtrum zum gleichen Zweck mit Salzsäure, bringt in dem Falle, wo man jene Krystalle und zugleich den röthlichen abzufiltrirenden Niederschlag bekam und diesen von jenen abschlämmen und auf's Filtrum bringen konnte, die Lösung von den Krystallen mit dem Chlorsilber durch Nachspülen völlig auf das Filtrum, lässt abtropfen, wäscht mit Wasser nach, und erhält so eine Salzsäure enthaltende Lösung der gesammten vorhandenen Arseniksäure, um nun mit derselben in bekannter Art im Marsch'schen Apparate die empfindlichsten und unzweideutigsten Nachweisungen des Arseniks vorzunehmen.

Auf diese Weise hat Biltz in dem Stibium sulphuratum nigrum und aurantiacum einen Gehalt von 0,0003 bis 0,0005 Schwefelarsen nachzuweisen vermocht.

Dieses Verfahren empfiehlt Biltz auch für die Prüfung des *Brechweinsteins* auf Arsenik, indem man 1,0 bis 1,5 Gramm davon mit 3,0 Grammen salpetersaurem Natron im Porcellantiegel verpufft und mit der Masse dann eben so verfährt, wie bei den Antimonsulfid-Präparaten im Vorhergehenden. Da jedoch hier in Folge der Weinsäure bei dem Verpuffen viel kohlensaures Natron entsteht und deshalb nach dem Sättigen mit Salpetersäure die zurückbleibende Kohlensäure eine fortwährende Bewegung in der Flüssigkeit durch aufsteigende Gasbläschen bewirkt, so muss man dieselbe nach der bestimmten Uebersättigung mit Salpetersäure erst einmal aufkochen und wieder erkalten lassen, ehe man sie weiter behandelt. Biltz vermochte nach demselben noch 0,00016 Arsenik im Brechweinstein nachzuweisen.

Die Geruchsprobe des Brechweinsteins erklärt auch Biltz für unbrauchbar, indem sie nichts zur Anschauung bringe und der Geruchssinn bei verschiedenen Personen sehr ungleich scharf und bereitwillig sey. Er selbst vermochte den Geruch nur aufzufassen, wenn der Brechweinstein $1/5$ Procent Arsenik enthielt und dabei vielleicht nur deshalb, weil er wusste, dass Arsenik darin vorhanden war.

Endlich so hat Biltz diese Prüfungsweise auch beim Bismuthum subnitricum mit Erfolg angewandt, worüber weiter unten das Speciellere bei diesem Präparate angegeben werden wird.

Die von anderen Chemikern für einzelne Antimonpräparate ermittelten Prüfungsweisen auf Arsenik werde ich im Folgenden bei diesen angeben.

Stibium oxydatum. Bekanntlich soll das *Antimonoxyd* zur Bereitung von Brechweinstein nach der Preussischen und anderen Pharmacopoeen auf die Weise hergestellt werden, dass man Anti-

monium crudum in Salzsäure löst, die filtrirte Lösung bis zu einem gewissen Grade verdunstet oder destillirt, dann mit Wasser ausfällt und das erhaltene und mit Wasser gehörig ausgewaschene Algarothpulver durch kohlensaures Natron in Antimonoxyd verwandelt. In seiner gleich nachher folgenden Abhandlung über die Prüfung des Brechweinsteins erklärt nun Rump das Verdunsten der Lösung des Schwefelantimons in Salzsäure aus dem Grunde für überflüssig, weil es ja nur die Entfernung von überschüssiger Säure zum Zweck haben könne, nicht aber auch, wie man nach alter Sage anzunehmen pflege, die Entfernung von Arsenik, da dieser ja von Vorn herein bei der Lösung ausgeschlossen bleibe. Rump nimmt also an, dass Schwefelarsenik, in welcher Gestalt das Arsenik ja nur im Antimonium crudum vorkommen kann, von der Salzsäure nicht mit aufgelöst werde, offenbar weil analytische Werke dasselbe als darin unlöslich angeben. Unter gewöhnlichen Umständen ist diese Angabe auch wohl richtig, aber unter den Umständen, wie die immer geringe Menge von Schwefelarsenik im Antimonium crudum vorkommt, ist sie nicht richtig; das erstere löst sich, wie ich bei eignen Versuchen gefunden habe, zugleich mit dem letzteren auf und die Lösung enthält, wenn das Antimonium crudum arsenikhaltig war, neben dem Antimonchlorür stets auch mehr oder weniger Arsenikchlorür. Verdunstet oder destillirt man die Lösung, so geht zuerst wasserhaltige Salzsäure mit anfangs wenig und dann immer mehr von dem eventuell vorhandenen Arsenikchlorür weg bis bei einem gewissen Grade, wo schon Antimonchlorür mit wegzugehen anfängt, alles Arsenikchlorür fort ist, und man dann aus der rückständigen Flüssigkeit arsenikfreie Antimonpräparate herstellen kann. Dies haben schon Alchemisten angedeutet und besteht darin wohl eine alte, aber darum doch auch jetzt noch wahre Sage, welche durch die Versuche von Stromeyer, worüber ich nachher bei der Prüfung des Brechweinsteins berichten werde, eine neue Bestätigung erfährt. Man kann sich leicht und schon ohne besondere Versuche davon überzeugen, wenn man die Verdunstung destillirend aus einer Retorte mit Vorlage ausführt; die Lösung des Antimonium crudum in Salzsäure enthält nämlich immer sehr merkwürdig fest gebundenen Schwefelwasserstoff (weshalb man daraus auch stets ein durch regenerirtes hydratisches Schwefelantimon röthlich gefärbtes Algarothpulver und aus diesem wiederum ein grau- oder bräunlichweisses Antimonoxyd bekommt); erhitzt man nun die Lösung in der Retorte, so geht gleich anfangs Schwefelwasserstoffgas über, der die Vorlage mehr oder weniger erfüllt, folgt dann verdünnte Salzsäure und mit dieser das Arsenikchlorür, so sieht man sich gelbes Schwefelarsenik erzeugen, was bei Gegenwart von viel Arsenik selbst die Wandungen der Vorlage gelb beschlagen kann und nachher von den folgenden Dämpfen hinabgespült wird, bis mit derselben später Antimonchlorür folgt, aus dem man sich nun rothes Schwefelantimon erzeugen sieht, und da man hierdurch ganz einfach erfährt, ob alles Arsenik aus der rückständigen Flüssigkeit fort ist, so empfiehlt es sich

offenbar, die Verdunstung destillirend auszuführen und die Destillation der Sicherheit wegen dann, wenn man sich rothes Schwefelantimon erzeugen sieht, noch etwas fortzusetzen, weil anfangs ja nur sehr wenig Antimonchlorür mit übergeht und verloren wird. War aber bei dem Auflösen des Antimonium crudum der Schwefelwasserstoff durch starkes und anhaltendes Erhitzen schon zu weit ausgetrieben, so kann man der Lösung in der Retorte vor dem Destilliren leicht ein wenig Antimonium crudum zusetzen, um jene practischen Merkmale der vollendeten Austreibung des Arseniks hervorzurufen.

Der lästigste und unangenehmste Theil in dieser Darstellungsmethode bleibt jedoch immer die Lösung des Schwefelantimons in Salzsäure und zwar wegen der grossen Menge von allemal 3 Atomen Schwefelwasserstoffgas für 1 Atom Schwefelantimon, die sich daraus entwickeln und war man daher schon immer bemüht, den nachtheiligen Einflüssen desselben möglichst aus dem Wege zu gehen. Jetzt hat nun Lindner (N. Jahrbuch der Pharmac. XXXI, 91) die interessante Entdeckung gemacht, dass man das Schwefelantimon leicht und völlig in einer Lösung von Eisenchlorid ohne alle Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas auflösen kann, indem sich dabei nach

$$\left.\begin{array}{ll} SbS^3 & 1 \text{ Atom} \\ FeCl^3 & 3 \text{ Atome} \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} SbCl^3 \\ 6FeCl \\ 3S \end{array}\right.$$

unter Abscheidung von 3 Atomen Schwefel in Substanz eine Lösung von Antimonchlorür und Eisenchlorür erzeugt. Die Reaction soll, wenn man eine concentrirte Lösung von Eisenchlorid in hinreichender Menge anwendet und kocht, sehr rasch und vollständig erfolgen. Uebrigens ist dabei auch, um eine Abscheidung von Algarothpulver zu verhindern, ein geeigneter Zusatz von Salzsäure erforderlich. Zu dem obigen Process bedarf allemal 1 Theil Schwefelantimon nahezu 3 Theile Eisenchlorid, wonach die Menge einer concentrirten Lösung desselben für jede grössere Quantität von Schwefelantimon leicht zu ermässigen ist.

Aus der dann am besten durch Asbest von dem Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit kann man ohne Weiteres durch Wasser das Algarothpulver ausfällen und aus diesem wiederum nach *vollständigem* Auswaschen durch kohlensaures Natron in bekannter Weise ein angeblich reines Antimonoxyd herstellen.

Das Verfahren ist allerdings einfach und angenehm ausführbar, aber offenbar durch die nöthige grosse Menge von Eisenchlorid etwas kostbar. Man könnte die von dem Algarothpulver abfiltrirte sehr verdünnte Lösung von Eisenchlorür wohl wieder in Chlorid verwandeln und derselben durch Verdunsten den zweckmässigen Concentrationsgrad wieder geben, um von Neuem zu demselben Endzweck verwandt zu werden, allein darin liegt etwas Weitläufiges und fast eben so viel Kostspieliges, wie wenn man die Eisenchloridlösung dazu neu herstellt. Daher hält Lindner auch selbst die Methode einstweilen nur zweckmässig, wenn man klei-

nere Mengen von einem *reinen* Antimonoxyd bereiten wolle, die Zweckmässigkeit derselben aber für grössere Mengen erst noch einer Prüfung anheimgestellt.

Inzwischen kommt hier alles auf die Beschaffenheit des dadurch erzielten Antimonoxyds an; Lindner erklärt es für rein und mag solches auch wohl der Fall seyn bis vielleicht auf einen Gehalt an Arsenik, denn er hat nicht bemerkt, dass er es auch darauf ernstlich geprüft habe, und sollte es davon wirklich völlig frei befunden werden, was selbst bei Anwendung eines Arsenikhaltigen Schwefelantimons sehr wohl möglich erscheint, so verdient das Verfahren ungeachtet etwaiger Mehrkosten doch alle Beachtung.

Für die von jetzt an gewiss wieder reger werdenden Bestrebungen, ein arsenikfreies Antimonoxyd und aus diesem wiederum einen arsenikfreien Brechweinstein herzustellen, glaube ich auch an zwei älteree Methoden erinnern zu sollen, nämlich an die von Pfaff (Mittheilungen aus dem Gebiete der Medicin, Chirurgie und Pharmacie 1832. I, 206) und von mir (Jahresb. für 1846 S. 70), welche, wenn sie auch kein reines Antimonoxyd, dasselbe aber doch leicht, rasch, billig und so beschaffen liefern, dass man daraus, wie es scheint, einen auch nach den jetzigen schärferen Prüfungen sich arsenikfrei erweisenden und auch sonst untadelhaften Brechweinstein herstellen kann.

Pfaff bereitete nämlich eine Mischung von 6 Unzen eines viel Eisen und Arsenik enthaltenden fein zerriebenen metallischen Antimons und 6 Unzen Salpeter, brachte dieselbe portionsweise in ein siedendes Gemisch von 6 Unzen Schwefelsäure und 60 Unzen Wasser, verdunstete die Mischung unter stetem Umrühren siedend bis zur Trockne, behandelte den Rückstand zunächst mit 60 Unzen siedendem Wasser, wusch das Ungelöste nach dem Abfiltriren völlig aus und bereitete dann daraus mit 5 Unzen Weinstein in bekannter Art den Brechweinstein, von dem nach dem Reinigen durch Umkrystallisiren $5^1/_2$ Unze erhalten wurden. Bei der Behandlung des ausgewaschenen Oxyds mit Weinstein blieben $2^1/_2$ Unze von dem Oxyd ungelöst zurück, und in diesem Rückstand fand sich der ganze Gehalt an Arsenik des angewandten metallischen Antimons in Gestalt eines arseniksauren Salzes (von Bleioxyd?), und konnte weder in dem erhaltenen Brechweinstein noch in der Mutterlauge davon ein Gehalt an Arsenik erkannt werden. Da der Brechweinstein selbst beim Verkohlen keinen zusammenhängenden Regulus gab, so fällte Pfaff aus dem Brechweinstein mit kohlensaurem Kali das Antimonoxyd, reducirte das ausgewaschene Oxyd mit Kienruss und behandelte den so erzielten Regulus vor dem Löthrohre; allein bei dem Verblasen desselben konnte durchaus kein knoblauchartiger Geruch nach Arsenik bemerkt werden, womit er auch die im Vorhergehenden mitgetheilte Angabe von Buchner und Herberger als ganz widerlegt betrachtete. Inzwischen hat er doch einen schwachen eigenthümlichen Geruch bemerkt, der vielleicht dieselbe Bedeutung hat, wie der, welchen

Rump jetzt beobachtet hat, worüber ich weiter unten berichten werde.

Ungefähr dieselbe Bedeutung hat das jedenfalls noch einfachere und practischere Verfahren, welches ich vor 23 Jahren empfohlen habe, nach welchem man gleiche Theile Antimonium crudum und Salpeter mit Wasser zum dünnen Brei anrührt, unter Umrühren nun concentrirte Schwefelsäure zusetzt, bis dadurch keine Reaction mehr stattfindet und ein dünner weisser Brei vorliegt, aus dem man ausgeschiedene Schwefelmassen durch ein Haarsieb abschlämmt, dann völlig auswäscht und zu Brechweinstein verarbeitet. Das Speciellere darüber ist in dem Jahresberichte f. 1846 S. 70 angegeben worden. Man erhält danach ein sehr zartes und mit Weinstein sehr rasch Brechweinstein bildendes Oxyd, welches dabei einen Rückstand von Schwefel und schwefelsaurem Bleioxyd gibt, während die davon heiss abfiltrirte Flüssigkeit sogleich schönen Brechweinstein liefert. Ich habe diesen Brechweinstein damals nur auf die Weise auf Arsenik geprüft, dass ich die Lösung davon völlig mit Schwefelwasserstoff ausfällte, den gut ausgewaschenen Niederschlag eine Zeitlang mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak schüttelte, die Flüssigkeit nach dem Abfiltriren mit Salzsäure übersättigte und noch Schwefelwasserstoff zufügte, wobei aber keine Ausscheidung von Schwefelarsenik erfolgte, obwohl das angewandte Antimonium crudum arsenikhaltig gewesen war.

Beide Methoden haben auch noch den Vortheil, dass sie das in den meisten Sorten von Antimonium crudum vorkommende Blei als schwefelsaures Bleioxyd ausser Spiel bringen, was nach dem Auflösen des Ant. crud. in Salzsäure beim Erkalten sich wohl theilweise, aber nie völlig als Chlorblei ausscheidet, und daher mehr oder weniger mit in das Algarothpulver gelangt, wenn man es aus der salzsauren Lösung nicht vorher durch Alkohol ganz abscheidet.

Bettendorff's Prüfung des Antimonoxyds auf Arsenik ist schon S. 197 angegeben worden.

Stibium sulphuricum. Die Verbindungen des Antimonoxyds mit Schwefelsäure sind von Dexter (Sillim. Americ. Journal 2. Ser. XLV, 78) untersucht worden. Ausser den schon durch Brandes und Peligot bekannt gewordenen basischen Verbindungen hat er als neu auch das

Neutrale schwefelsaure Antimonoxyd $=\ddot{S}b\dddot{S}^3$ dargestellt. In langen vierseitigen Prismen scheidet es sich bis zum breiartigen Erstarren aus einer Lösung in concentrirter Schwefelsäure beim Erkalten ab, welche erhalten wird, wenn man Antimonoxyd oder Algarothpulver mit einer hinreichenden Menge von verdünnter Schwefelsäure kocht, bis sich beide (das letztere mit Entwickelung von Salzsäuregas) aufgelöst haben und die Schwefelsäure wieder ganz concentrirt geworden ist; in Gestalt einer zerreiblichen krystallinischen Masse dagegen, wenn man jene beiden Antimonpräparate direct mit concentrirter Schwefelsäure vorsichtig erhitzt, bis die überschüssige Schwefelsäure eben weggeraucht ist. Durch Wasser

wird es zu basischem Salz zersetzt, was sich amorph abscheidet und dann langsam in Nadeln verwandelt. Diese Nadeln sind $= \ddot{S}b^2\dddot{S} + \dot{H}$. Aus 2 Atomen des neutralen Salzes hat das Wasser also 5 Atome Schwefelsäure weggenommen.

Kocht man Antimonoxyd mit einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Wasser zu gleichen Volumen, so erzeugt sich zuerst eine trübe Flüssigkeit, welche bei einem gewissen Punkte plötzlich klar wird unter Abscheidung eines sandig aussehenden Pulvers, welches aus kleinen vierseitigen, 2- oder 4seitig zugespitzten Prismen $= \ddot{S}b\dddot{S}^2 + \ddot{S}b\dddot{S} + \dot{H}$ besteht, die sich nach wenigen Minuten fortgesetztem Kochen schon weiter in Octaëder $= \ddot{S}b\dddot{S}^2$ verwandelt haben (vrgl. Jahresb. für 1847 S. 138).

Tartarus stibiatus. Ueber den *Brechweinstein* hat das verflossene Jahr mehrseitige Verhandlungen aufzuweisen, welche sich auf neue Versuche gründen, theils um dieses so wichtige Präparat practisch und, wie die neueren Pharmacopoeen mit Recht ganz bestimmt fordern, völlig arsenikfrei darzustellen, und theils um eine eben so empfindliche wie widerspruchslose Prüfung desselben auf Arsenik festzustellen. In beiden Beziehungen ist bereits einiges Geschichtliche und Neue in den vorhergehenden Artikeln über Antimon und Antimonoxyd der besseren Uebersicht wegen eingeführt worden, um das Speciellere hier nun daran zu reihen.

Was die *Bereitung* des Brechweinsteins anbetrifft, so glaubt Rump (Archiv der Pharmac. CLXXXXIX, 207) den Grund der darüber vorliegenden Schwierigkeiten und Widersprüche sicher erkannt und diese eben durch eine neue Bereitungsweise völlig überwunden zu haben. Während wir dabei wohl nur noch in einer eben so practischen wie vollkommenen Ausschliessung des Arseniks, welches in den meisten Sorten von Antimonium crudum (als dem alleinigem Material zur directen und indirecten Darstellung aller Antimonpräparate) mehr oder weniger vorkommt, einige Schwierigkeiten zu besiegen fanden, sollen noch andere wesentliche und bisher nicht aufgeklärte Schwierigkeiten in der Beschaffenheit des dazu hergestellten Antimonoxyds wurzeln, nämlich darin (wenn ich den Hrn. Autor in seinen stellenweise etwas unklaren Sätzen richtig verstehe), dass das Antimonoxyd (ähnlich wie das Zinnoxydul in Zinnsäure oder Zinnoxyd) sehr leicht in Antimonsäure übergehe, und also meist ein mehr oder weniger Antimonsäure enthaltendes Antimonoxyd zur Bildung von Brechweinstein in Anwendung komme. Dass man sich bei Anwendung eines solchen gemischten Oxyds zu Brechweinstein in Schwierigkeiten verwickelt, ist eben so bekannt, wie die gewöhnlichsten Umstände, unter welchen das Antimonoxyd in Antimonsäure übergeht, und wird daher jeder gebildete Practiker dieselben, so weit wie bekannt, zu beseitigen verstanden und auch immer vermieden haben. Allein nach Rump soll diese Umwandlung schon bei dem Verdunsten der Lösung des Schwefelantimons in Salzsäure (wodurch man daraus Arsenikchlorür entfernen will und dies auch erreicht) dadurch ihren

Anfang nehmen, dass sich Antimonchlorid $= SbCl^5$ aus dem Antimonchlorür $= SbCl^3$ erzeuge (welches erstere beim Fällen mit Wasser allerdings Antimonsäure geben müsste, die sich dem Algarothpulver von dem Antimonchlorür beimischte), und darauf soll jene Umwandlung bei der Behandlung des Algarothpulvers mit kohlensaurem Natron noch weitere Fortschritte machen. Woher jedoch dazu im ersteren Falle das Chlor und im zweiten Falle der Sauerstoff komme, ist weder klar noch von Rump nachgewiesen worden, und hat derselbe auch nicht in dem nach der Preuss. Pharmacopoe bereiteten Antimonoxyd einen Gehalt an Antimonsäure durch Versuche constatirt, die auch meines Wissens noch von keinem Practiker darin bemerkt und angegeben worden ist. Bei dem Auflösen des Schwefelantimons könnte man sich höchstens wohl nur die Bildung einer Spur von Antimonchlorid vorstellen, wenn die rohe Salzsäure wie gewöhnlich etwas freies Chlor enthält, welches dann aber durch den sofort auftretenden Schwefelwasserstoff sogleich völlig unschädlich gemacht wird. Dagegen sollte man vielmehr die Bildung von Antimonchlorid und daraus wiederum die der Antimonsäure bei dem Verfahren erwarten, welches ich jetzt nach Rump zur Bereitung des Brechweinsteins angeben werde:

Nach diesem Verfahren soll man nämlich 1 Theil fein präparirtes Schwefelantimon in $4^1/_2$ roher Salzsäure, der man für je 100 Theile nur $1^1/_2$ Theil (nie mehr) einer rohen Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht zugesetzt hat, unter Umschütteln und allmäligem Erhitzen zuletzt bis zum Sieden auflösen, die Flüssigkeit sich dann klären lassen, die klare Läsung von dem abgesetzten Gemisch von ausgeschiedenem Schwefel, Chlorblei und unangegriffen gebliebenem Schwefelantimon abgiessen, den Absatz mit etwas Salzsäure auf ein Filtrum spülen und das davon Ablaufende der Hauptlösung zufügen. Dass die so erhaltene Lösung Antimonchlorid enthalte und danach ein Gemenge von Algarothpulver und Antimonsäure liefern würde, ist nicht erwähnt worden, vielleicht auch nicht der Fall. Die Wirkung der Salpetersäure wird sich somit wohl nur auf die Zerstörung des sonst reichlich auftretenden Schwefelwasserstoffs beschränken und insofern erscheint ihr Zusatz offenbar sehr zweckmässig, aber Rump betont ganz bestimmt die Forderung, dass man ihn nicht über die $1^1/_2$ Procent zur Salzsäure hinaus vermehren dürfe. Entsprechend den vorhin erwähnten Annahmen soll nun nach Rump die Lösung weder abgedunstet noch abdestillirt, sondern direct zur Ausfällung von Algarothpulver mit Wasser verdünnt werden, und ebenso soll man das völlig ausgewaschene Algarothpulver nicht durch Behandeln mit kohlensaurem Natron zunächst in reines Antimonoxyd verwandeln, sondern direct und in ganz neuer, vielleicht sehr practischer Art zur Bildung von Brechweinstein verwenden, nämlich auf die Weise, dass man einen Theil des ausgewaschenen und noch breiförmigen Algarothpulvers unter Erwärmen mit pulverisirtem Weinstein versetzt, bis sich beide gelöst haben, was leicht erfolgen soll

(aber doch auch wohl noch einen angemessenen Zusatz von Wasser erfordert); hierauf setzt man von dem restirenden breiigen Algarothpulver im Ueberschuss zu und halb so viel *neutrales* weinsaures Kali, als man Weinstein anwandte, und fährt so allmälig fort, bis am Ende noch etwas Antimonoxyd ungelöst ist, filtrirt und lässt krystallisiren (die Unsicherheit, welche diese empirische Operationsweise offenber im Gefolge hat, dürfte jedoch gehoben werden können, wenn wir die Gewichtsmengen der 3 dabei nöthigen Materialien feststellen, was Rump nicht gethan hat. Das Endresultat ihrer wechselseitigen Reaction besteht nämlich offenbar darin, dass sich allemal 1 Atom Algarothpulver $= SbCl^3 + 5SbO^3$ mit 3 Atomen Weinstein $(1 = \dot{K}\bar{T} + \dot{H}\bar{T})$ und 3 Atomen Kali tartaricum $(1 = \dot{H} + 2K\bar{T})$ umsetzen in 3 Atome Chlorkalium und 6 Atome Brechweinstein, und würden dazu allemal 100 Theile Algarothpulver 59,4 Theile Weinstein und 74,25 Theile krystallisirtes neutrales weinsaures Kali erfordern. Würde man also die ganze Menge des breiförmigen Algarothpulvers (nach dem Trocknen ist dasselbe viel schwerer löslich) wägen, in einer kleinen Menge davon den Wassergehalt durch Trocknen bestimmen, diesen für die ganze Masse berechnen, von dieser abziehen, die so gefundene Quantität von reinem Algarothpulver in dem Brei sogleich mit den danach berechneten Mengen von saurem und von neutralem weinsauren Kali vermischen und damit unter Zusatz der nöthigen Menge von Wasser erhitzen, so dürfte wohl ohne Weiteres dieselbe Lösung sicher resultiren müssen, aus welcher dann zuerst der Brechweinstein und nach diesem das leicht lösliche Chlorkalium anschiessen würde, und dass dabei eine Beimischung des letztern sorgfältig vermieden werden muss, ist wohl selbstverständlich, aber von Rump nicht erwähnt worden. Jedenfalls muss ein nach diesem neuen Verfahren dargestellter Brechweinstein auf Chlorkalium geprüft werden, welches, wenn es sich darin zeigte, sehr leicht durch Umkrystallisiren zu entfernen seyn würde.

Für dieses Verfahren verlangt Rump übrigens ganz entschieden ein arsenikfreies Schwefelantimon, da ein etwaiger Gehalt an Arsenik in demselben jedenfalls mit in den Brechweinstein übergehen würde.

Die *Prüfung* des Brechweinsteins auf Arsenik soll bekanntlich nach den neueren Pharmacopoeen auf die ursprünglich von Wittstock angegebene Weise geschehen, welche darin besteht, dass man den Brechweinstein in einem eisernen Löffel vorsichtig aber völlig verkohlt und das dabei reducirte Antimon weiter erhitzt, sey es in dem Löffel selbst oder vor dem Löthrohre auf Kohle, um dabei den bekannten knoblauchartigen Geruch des Arseniks aufzufassen. Wir wollen diese Prüfung die „Wittstock'sche Geruchsprobe" nennen. Während diese Prüfungsweise von Mehreren und namentlich von Mohr (Commentar zur Preussischen Pharmacopoe) als besser und empfindlicher, wie alle anderen Methoden, befunden worden ist, erklärt Rump (Buchn. N. Repert.

XVIII, 343) sie jetzt nach seinen Versuchen für so illusorisch und auch unempfindlich, dass sie nach seiner Ansicht nicht mehr, wie bisher, allgemein angewandt werden dürfe, sondern durch eine andere sichere analytische Prüfung ersetzt werden müsse.

Rump hat keinen Brechweinstein anzuschaffen vermocht, welcher nicht nach dem Verkohlen beim weiteren Erhitzen einen gewissen Geruch entwickelte, und war dies selbst bei dem Brechweinstein der Fall, welcher mit dem für arsenikfrei geltenden Schwefelantimon von der Caspari-Zeche bereitet worden war, und nimmt er daher an, dass der Geruch, welcher bei einem analytisch arsenikfrei befundenen Brechweinstein unter den erwähnten Umständen zu bemerken ist, wenn man richtig operire und keinen Schnupfen habe, in ganz ähnlicher Art, wie dem Arsenik der Knoblauchsgeruch, dem metallischen Antimon angehöre, wenn dasselbe im Moment der Reduction fein zertheilt auftrete, und dass der eigenthümliche Geruch desselben nur im Verhältniss zu seiner grösseren Feuerbeständigkeit schwächer sey.

Die Geruchsprobe wird nach Rump am zweckmässigsten auf die Weise angestellt, dass man den Brechweinstein fein zerreibt, dann mit der halben Gewichtsmenge Tartarus depuratus vermischt, das Gemisch auf einem Streifen Eisenblech über einer Spirituslampe erhitzt und diesen, sobald daraus nichts Brenzliches mehr hervorkommt, rasch von der Spiritusflamme entfernt und unter die Nase führt: Die poröse kohlige Masse repräsentirt nämlich eine Art Pyrophor, sie geräth in glühendes Verglimmen und gerade dabei (später nicht mehr) zeigt sich der eigenthümliche Geruch, welchen Rump dem Antimon beilegt und welchen er mehr mit Radischen, als wie mit dem des Arseniks vergleichen zu können glaubt (ein Mehreres ist über diesen Geruch schon in den vorhergehenden Artikeln von Antimon vorgekommen).

Dass die Geruchsprobe auch gar nicht empfindlich sey, folgert Rump aus den folgenden Versuchen: Zunächst löste er Kali tartaricum mit 1/2 Proc. arseniger Säure in Wasser, liess die Lösung zur Trockne verdunsten und behandelte die trockne Salzmasse in der vorhin angeführten Weise auf Eisenblech, und er konnte dabei keine Geruchs-Reaction auf Arsenik hervorbringen; dann vermischte er 1 Theil Bleioxyd mit 3 Theilen Tartarus depuratus, setzte der Mischung 1/2 Proc. arseniger Säure zu, rieb alles mit Wasser gut durcheinander und unterwarf die wieder getrocknete Mischung demselben Versuche auf Eisenblech, aber auch hier konnte kein Geruch nach Arsenik bemerkt werden; endlich so vermischte er Brechweinstein mit 1/2 Proc. arseniger Säure, löste beide in Wasser, liess die Lösung verdunsten und stellte mit dem trocknen Rückstande den Versuch auf Eisenblech an, wobei sich anfangs kein anderer Geruch wie ohne arsenige Säure zeigte, und nur nach dem Entfernen von der Flamme war ein Paar mal vorübergehend der penetrante Geruch nach Arsenik zu bemerken, wie er bei zahlreichen, analytisch von Arsenik frei befundenem Brechweinstein nie erkannt worden war.

Da nun die Wittstock'sche Geruchsprobe des Brechweinsteins auf Arsenik durch die vorstehenden Angaben von Rump, wenigstens bei geringen Mengen von demselben sehr illusorisch geworden erschien und daher leicht zu einem unbegründeten Tadel bei Apotheken-Visitationen führen könnte, so hat Stromeyer (Archiv der Pharmac. CLXXXIX, 205) eine sichere Prüfungsweise dafür zu ermitteln gesucht und angeblich auch eine solche gefunden, welche darin besteht, dass man den Brechweinstein in einer Säure von der Art und in der Menge auflöst, dass dadurch die Fällung des Antimons durch Schwefelwasserstoff, aber nicht die des Arseniks, verhindert wird, und eignet sich dazu die Salzsäure am besten.

Zur Ausführung der Prüfung löst Stromeyer daher 2 Grammen Brechweinstein in 115 Grammen reiner Salzsäure von 1,124 spec. Gewicht und sättigt die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas: es fällt nun kein rothes Schwefelantimon nieder, wohl aber, wenn Arsenik vorhanden, gelbes Schwefelarsenik, namentlich dann, wenn man die mit dem Gas gesättigte Flüssigkeit noch zweckmässig erhitzt.

Von einer stärkeren Salzsäure, wie vorhin angeführt, kann man allerdings entsprechend weniger zum Auflösen des Brechweinsteins anwenden, aber jedenfalls gibt die Probe nur ein richtiges und klares Resultat, wenn die Flüssigkeit sehr sauer ist; denn wenn man z. B. die 2 Grammen Brechweinstein in nur 100 Theilen der Salzsäure von 1,124 spec. Gewicht auflöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoffgas sättigt, auf der Oberfläche derselben schon ein wenig rothes Schwefelantimon sichtbar wird, was aber beim Erhitzen wieder verschwindet. Es ist ferner nöthig, dass man das Gasrohr, durch welches das Schwefelwasserstoffgas in die Brechweinsteinlösung eingeleitet werden soll, vorher mit Salzsäure ausspült und dieses Ausspülen jedesmal wiederholt, wenn man das Gefäss mit der Brechweinsteinlösung wegnimmt und diese zur Beförderung der Absorption des Schwefelwasserstoffs schüttelt, weil sich sonst in dem Ende des Gasrohrs, welches in die Lösung eintaugt, etwas rothes Schwefelantimon erzeugen würde.

Stromeyer ist der Ansicht, dass diese Prüfung für alle Fälle nichts zu wünschen übrig lasse und völlig geeignet wäre, Wittstock's Geruchsprobe aus den Pharmacopoeen zu verdrängen, und um zu zeigen, wie empfindlich sie sey, führt er noch folgende Versuche an:

Zunächst bereitete er einen Brechweinstein mit einem Antimonoxyd, welches aus Algarothpulver und dieses wiederum aus einer arsenikhaltigen Antimonchlorürlösung dargestellt worden war, nachdem aber die letztere, vor ihrer Fällung mit Wasser, so lange destillirt worden war, bis die übergehenden Tropfen durch Wasser milchig getrübt wurden. Als er dann von diesem Brechweinstein 0,3 Grammen auf einem Eisenblech in gehöriger Weise der Wittstock'schen Geruchsprobe unterwarf, bemerkte er bei einem gewissen Punkt des Erhitzens allerdings einen entfernten, aber nur momentanen, knoblauchartigen Geruch, wie dieser nach Rump

von Antimon herrühren soll, aber nach seiner neuen Probe vermochte er kein gelbes Schwefelarsenik daraus zu erzielen. Inzwischen glaubt Stromeyer, jenen Geruch doch einem so geringen Rückhalt von Arsenik zuschreiben zu sollen, dass er auch nach seiner Prüfungsweise nicht nachgewiesen werden könne (es ist allerdings schwer einzusehen, warum der Geruch, wenn er wirklich von Antimon herrührt und dasselbe noch reichlich vorhanden ist, bei weiterem Erhitzen nicht fortbesteht! Ref.).

Von dem Brechweinstein, welcher sich bei dem vorhergehenden Versuch nach der neuen Probe frei von Arsenik gezeigt hatte, vermischte Stromeyer ferner 4 Grammen mit 2 Milligrammen reiner arseniger Säure und unterwarf von diesem nun wirklich, aber wenig Arsenik haltigem Gemisch

a) 0,3 Grammen der Wittstock'schen Geruchsprobe und gaben dieselben einen allerdings schwachen, aber für feine Nasen unverkennbaren Geruch nach Arsenik; und

b) 2 Grammen seiner neuen Probe, und er vermochte daraus so viel gelbes Schwefelarsenik zu erzielen, dass die Hälfte davon noch hinreichend hätte bestimmt werden können.

Endlich so unterwarf er 2 Proben von Brechweinstein, welche Rump & Lehners an Apotheker gesandt hatten und welche denselben als nach der Geruchsprobe arsenikhaltig befunden wieder zurückgesandt worden waren, sowohl der Wittstock'schen Geruchsprobe als auch seiner neuen Prüfung: bei der ersten zeigten sie allerdings den vorübergehenden und entfernten Geruch nach Arsenik, aber nach der letzteren vermochte er kein gelbes Schwefelarsenik daraus herzustellen, wohl aber, wenn er 2 Grammen davon zuvor mit 0,004 Grammen arseniger Säure versetzt hatte.

Bei dieser Probe dürften jedoch die von Wittstein gemachten und gleich nachher beim Sulfidum stibicum und stibiosum mitgetheilten Erfahrungen dahin jedenfalls noch zu berücksichtigen seyn, dass man einen etwa gelb auftretenden Niederschlag nicht sogleich und ohne alle weitere Prüfung für Schwefelarsenik erklärt, sondern erst noch weiter verfolgt.

Die Prüfung des Brechweinsteins auf Arsenik von Bettendorff und Biltz ist bereits S. 197 und 198 angegeben worden.

Martenson (Pharmac. Zeitschrift für Russland VIII, 20) hat ferner gefunden, dass der Brechweinstein mit salpetersaurem Natron ein schön und regelmässig krystallisirendes Doppelsalz bildet, woraus folgt, dass, wenn Aerzte einmal Brechweinstein und salpetersaures Natron zu einer Mixtur verordnen, der erstere darin nur in Gestalt dieses Doppelsalzes vorkommen kann, da das salpetersaure Natron doch wohl immer im reichlichen Ueberschuss verbleiben würde, indem das Doppelsalz nach der Formel $(\dot{\text{Na}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{N}})^3 + (\dot{\text{K}}\bar{\text{T}} + \dddot{\text{Sb}}\bar{\text{T}} + \text{HO})^5$ zusammengesetzt gefunden wurde und daher allemal etwa 6,5 Theile (z. B. Grane) Brechweinstein nur 1 Theil (Gran) salpetersaures Natron darin gebunden enthalten.

Auf die Entdeckung dieses Salzes wurde Martenson dadurch geführt, dass sich der Brechweinstein in einer Lösung von salpetersaurem Natron ungleich reichlicher löslich zeigte, wie in reinem Wasser, und als er dann zur Erforschung der Ursache eine kalte concentrirte Lösung des salpetersauren Natrons unter Schütteln mit Brechweinstein sättigte und zum Krystallisiren verdunsten liess, schoss daraus zuerst das Doppelsalz in um so grösseren und schöneren Krystallen an, je langsamer das Verdunsten geschah, und zuletzt noch das bekanntlich so leicht lösliche salpetersaure Natron, welches noch überschüssig geblieben. — Durch Auflösen von 5 Atomen Brechweinstein und 3 Atomen salpetersaurem Natron würde man aber wohl blos das Doppelsalz erhalten.

Dieses Doppelsalz gibt wohl ausgebildete, farblose, durchsichtige, dem monoklin. System angehörende, ziemlich leicht lösliche Krystalle, welche 7,4 Proc. Krystallwasser enthalten, die sie sehr schwer und vollständig erst bei +200° abgeben. Starke Säuren scheiden aus der Lösung Antimonoxyd ab. Beim Erhitzen bis zu einem gewissen Grade verpuffen sie ziemlich lebhaft.

Unter denselben Umständen kann der Brechweinstein sich auch mit anderen salpetersauren Salzen nach analogen Atomverhältnissen vereinigen und hat Martenson solche Doppelsalze bereits auch schon mit salpetersaurer Talkerde und salpetersaurem Kupferoxyd dargestellt, beschrieben und analysirt, die aber kein pharmaceutisches Interesse haben.

Pulvis antimonialis Jamesii. Dieses 1746 von Dr. Jâmes erfundene, von ihm als Geheimmittel benutzte, in fast allen Ländern verbreitete, seiner Zeit auch sehr geachtete, nach Erforschung seiner Natur auch von Pharmacopoeen aufgenommene und in England auch noch gebräuchliche sogenannte *Dr. Jâmes Powder* ist einmal wieder von Donavan (Pharmac. Journ. and Transact. 2. Ser. XI, 142) geschichtlich sehr umfassend abgehandelt worden. Wiewohl die Bereitung in neuen Pharmacopoeen beliebig abgeändert worden ist, so hat doch seine ursprüngliche Darstellung darin bestanden, dass man z. B. 8 Unzen zerkleinerte Knochen völlig verkohlt, dann zerreibt, das schwarze Pulver mit 4 Unzen Antimonium crudum vermischt und nun dieses Gemisch sorgfältig in Berührung mit der Luft röstet, bis es eine fast weisse Farbe angenommen hat. Es kann daher nur ein Gemenge der Verbindungen von Antimonsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure mit Kalk seyn, und daher nicht emetisch wirken, wenn man keine antimonige Säure darin unoxydirt gelassen hat, was einen Fehler in der Bereitung ausdrücken würde. Das Speciellere darüber möge in der interessanten Abhandlung gelesen werden.

Sulfidum stibicum $= SbS^5$. An die im Jahresberichte f. 1866 S. 179 mitgetheilten Angaben von Hager über den Gehalt an freier Schwefelsäure und deren Ursprung im *Goldschwefel* schliessen sich neue Erfahrungen und Ansichten von Biltz (Archiv der Pharmac. CXC, 14) über denselben Gegenstand.

Auch Biltz erkennt die Ursache der Bildung von freier Schwefelsäure in der Oxydation des Goldschwefels durch den Sauerstoff der Luft an, welche namentlich schon beim Trocknen vorgeht und dann je nach der Aufbewahrungsweise langsamere oder raschere Fortschritte mache. Aber Biltz macht, wie auch ich in meinem vorigen Referate, darauf aufmerksam, dass neben der Schwefelsäure auch Antimonoxyd erzeugt würde, und er erklärt es für einen Fehler der Preuss. Pharmacopoe, wenn sie nur anordne, den Goldschwefel allemal dann auszuwaschen, wenn er sich sauer zeige, weil der Gehalt an Antimonoxyd sich darin ja in demselben Verhältnisse anhäufe, wie die Schwefelsäure darin erzeugt und weggewaschen würde, ohne dass die Pharmacopoe diesen sich immer weiter vermehrenden Gehalt an Antimonoxyd berücksichtige.

Diesen Gehalt an Antimonoxyd im Goldschwefel erfährt man einfach, wenn man 3 Grammen des letzteren mit 15 Grammen einer kalt gesättigten Lösung von saurem weinsaurem Natron eine Stunde lang öfter durchschüttelt, nun filtrirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff versetzt, welche dann rothes Schwefelantimon daraus abscheidet.

Um zu erfahren, bis zu welchem Grade der Goldschwefel sich oxydirt, setzte Biltz einen Goldschwefel, der bei jener Prüfung nur wenige Flocken von rothem Schwefelantimon mit Schwefelwasserstoff geliefert hatte, also nur sehr wenig Oxyd enthielt, in einem nur zu 1/4 gefüllten weissen Glase, welches zuweilen einmal geöffnet wurde, dem Lichte aus, und es waren 2 Monate erforderlich, ehe der Goldschwefel sauer schmeckte, aber während der Zeit, namentlich in den letzten Wochen exhalirte derselbe auch schweflige Säure. Wasser zog dann blosse Schwefelsäure, aber kein Antimonoxyd aus, und daher wies dieser jetzt wieder gewaschene Goldschwefel bei der obigen Probe nun einen 5 Mal, und nach dem Trocknen sogar einen 7 Mal so grossen Gehalt an Antimonoxyd aus, wie ursprünglich. Biltz glaubt daher nicht, dass so oxydhaltig gewordener Goldschwefel gerechten Forderungen entspreche (die neue in Aussicht stehende Pharmacopoe würde also auch diesen gewiss nicht leichten Gegenstand zu regeln haben).

Aus der im Vorgehenden beim Antimon und Brechweinstein citirten Abhandlung über das Antimon von Buchner & Herberger hatte ferner Rump auch eine Angabe derselben wieder in Erinnerung gebracht, welche ihm vergessen aber doch sehr wichtig zu seyn schien, nämlich dass das Antimon, besonders wenn es im Zustande von Antimonsäure (event. Superchlorid) vorhanden wäre, durch Schwefelwasserstoff im Anfange häufig *citronengelb* gefällt und der Niederschlag erst nach längerer Einwirkung roth werde, wobei jedoch Manches von der Quantität des hinzukommenden Schwefelwasserstoffs abhänge etc., und es wird auch noch ein practischer Fall hinzugefügt, in welchem man den gelben Niederschlag für Schwefelarsenik gehalten hatte, bis man ihn in Ammoniakliquor aufzulösen versuchte und ihn dadurch plötzlich roth werden sah.

Die leicht zu ermessende Wichtigkeit dieser Angabe hat nun Wittstein (dessen Vierteljahresschrift XVIII, 531) veranlasst, dieselbe einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen, und es hat sich dabei herausgestellt, dass sie in der That völlig richtig ist, und dass die anfänglich gelbe Farbe auch nicht davon herrührt, dass sich die Antimonsäure (ähnlich wie die Arseniksäure) durch den Schwefelwasserstoff zuerst unter Abscheidung von Schwefel zu antimoniger Säure reducirt und diese dann erst roth gefällt wird.

Wittstein löste das als Reagens gebräuchliche antimonsaure Kali mit Hülfe von Salzsäure und einem Zusatz von Weinsäure in so vielem Wasser auf, dass die Flüssigkeit 80 Mal so viel betrug, wie das antimonsaure Kali, und als er dann in dieselbe Schwefelwasserstoff einleitete, bekam er einen dem Schwefelarsenik völlig gleichen gelben Niederschlag, der aber seine Farbe innerhalb 1 Minute in hell Orangeroth verwandelte und sich dann nicht weiter mehr veränderte. Als sich darauf von diesem hell orangerothen Niederschlage eine eben zur genaueren Prüfung hinreichende Menge erzeugt hatte, wurde derselbe abfiltrirt und nun zeigte er folgende Verhältnisse: in Häufchen hatte er eine Orangefarbe, aber bei einer so weitgehenden Ausbreitung, dass das Nebeneinanderliegen der kleinsten Körnchen nur unter einem Mikroscop bei 400facher linearer Vergrösserung deutlich zu sehen war, eine rein gelbe Farbe. Ausserdem zeigte er sich bei dieser Vergrösserung völlig homogen und bei der chemischen Analyse nach der (der Antimonsäure entsprechenden) Formel SbS^5 zusammengesetzt. Die von dieser Portion des Niederschlags abfiltrirte Flüssigkeit gab bei einer neuen Behandlung mit Schwefelwasserstoff ganz dieselben Erscheinungen noch einmal, und als Wittstein die von dieser zweiten Portion des Niederschlags abfiltrirte Flüssigkeit aufs Neue mit Schwefelwasserstoff ausfällte, trat wieder die erste Portion des Niederschlags zuerst gelb gefärbt auf, bis sie dann rasch orange wurde und sich eben so verhielt, wie die beiden vorhergehenden Portionen.

Wittstein hat bei dieser Gelegenheit auch gefunden, dass, wenn man den Goldschwefel in Salzsäure von 1,13 spec. Gewicht auflöst, was bekanntlich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas und unter Abscheidung von Schwefel erfolgt, der letztere nicht völlig 2 Atomen entspricht und die Lösung demnach nicht blos $SbCl^3$ enthalten kann, wie man dieses bisher nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix} SbS^5 \\ 3HCl \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 3HS \\ 1SbCl^3 \\ 2S \end{matrix}\right.$$

angenommen hat, sondern auch eine dem Ausfall an Schwefel entsprechende Menge von $SbCl^5$ enthalten und der Ausfall an Schwefel somit in Gestalt von Schwefelwasserstoff mit entwichen seyn muss. Wittstein vermuthet übrigens, dass die Quantität des hierbei ausfallenden und in Gestalt von Schwefelwasserstoff weggehenden Schwefels je nach der Stärke der Salzsäure verschieden seyn könne.

Etwas Aehnliches, wie bei dem Entstehen des Antimonsulfids, hat Wittstein auch bei dem Entstehen des

Sulfidum stibiosum $=SbS^3$ beobachtet, jedoch nicht so auffallend. Denn als er in eine mit Salzsäure stark angesäuerte und sehr mit Wasser verdünnte Lösung von Brechweinstein den Schwefelwasserstoff einleitete, war der zu allererst auftretende Niederschlag zwar nicht rein gelb, aber auch nicht rein orangeroth, und der nachher folgende Niederschlag war nur gesättigt orangeroth.

Auch dieser Niederschlag, welcher sich bei der Analyse völlig nach der Formel SbS^3 zusammengesetzt zeigte, war in Masse orange, in feinster Vertheilung dagegen gelb, gerade so, wie oben die 3 ersten Fällungen von Antimonsulfid.

Die gelbe Farbe, welche SbS^5 und SbS^3 bei ihrem ersten Auftreten aus Lösungen durch Schwefelwasserstoff zeigen, ist daher nur von ihrer feinen Zertheilung abhängig, weil sie nach dem Sammeln und Trocknen in Masse zwar roth, aber fein ausgebreitet unter dem Mikroscop nur gelb erscheinen.

Wittstein hat endlich gezeigt, dass die Farbe, welche sowohl das Antimonsulfid als auch das antimonige Sulfid besitzt, wenn man sie durch Fällung herstellt, nicht durch einen chemisch gebundenen Gehalt an Wasser bedingt ist, wie man dies sonst wohl allgemein geglaubt hat, und kann nur die feinere Zertheilung als Ursache davon angesehen werden. (Am Auffallendsten ist die Farbe je nach dem Aggregatzustande jedenfalls beim antimonigen Sulfid, weil dieses durch Fällung bereitet fast feuerroth und geschmolzen fast schwarz ist.)

Stibium sulphuratum rubeum (Kermes minerale). Ueber die Bereitung und Beschaffenheit des *Mineralkermes* theilt Mehu (Journ. de Pharm. et de Ch. 4. Ser. VIII, 99) verschiedene in seiner Praxis gemachte Beobachtungen und Ansichten mit, welche ganz deutlich ausweisen, dass ihm die ursprüngliche Beschaffenheit desselben und die Ursachen, warum Aerzte dieses Präparat für unsicher erklären und daher sehr allgemein kaum mehr anwenden, nicht recht klar vorgeschwebt haben.

Nach der ursprünglichen Vorschrift bereitet ist dieses Präparat, wie schon Liebig vor Jahren gezeigt hat, ein mechanisches Gemenge von antimonigem Sulfid in seiner fein zertheilten, zarten und kermesfarbigen Modification (nicht als Hydrat — Jahresb. für 1853 S. 73 —, wie Wittstein im Vorhergehenden nachgewiesen hat), und von 5 bis 7 Proc. mechanisch beigemengtem antimonigsaurem Kali in kleinen und unter einem Mikroscop darin erkennbaren Prismen, und ist es gerade dieser letztere Gemengtheil, welcher dem Kermes seine eigenthümliche und bei den ursprünglichen Anwendungen begründete Bedeutung als berühmtes Heilmittel gegeben hat, und dessen Menge wir, wegen seiner kräftigen Wirkung, bei der Bereitung immer durchaus *völlig gleich* darin zu erzielen haben, und ist zumal dadurch, dass solches bei den späteren zahlreichen, eine reichlichere Ausbeute liefernden Methoden nicht der

Fall war, der Gehalt daran selbst ganz fehlte oder auch wohl grösser war, das Mittel um seinen Ruf gekommen. Ob man bei der Bereitung kohlensaures Natron, anstatt kohlensaures Kali, anwendet und dadurch das antimonigsaure Kali durch antimonigsaures Natron ersetzt, dürfte keine abändernde Bedeutung haben, wenn man davon nur die richtige Menge (5—7 Proc.) hineinbringt.

Jeder aufmerksame Arbeiter wird ferner die Beobachtung gemacht haben, dass die gekochte und siedend filtrirte Flüssigkeit nach dem Erkalten bis zur gewöhnlichen Temperatur schon alles Schwefelantimon in seiner kermesfarbigen Form abgesetzt hat, dass erst alsdann die Absetzung des krystallisirten antimonigsauren Kali's oder Natron's langsam und in der Weise nachfolgt, dass sie wochen- ja monatelang fortdauern kann, dass sich ferner diese Abscheidung bei ruhigem Stehen auf das antimonige Sulfid als eine weisse Schicht lagert, dann erst beim Rütteln damit vermischt und damit unserm nackten Auge entzieht, dass sie, wie Liebig schon zeigte, nach dem vorschriftsmässigen 24stündigen Stehen, je nach grösserer oder geringerer Menge der in Arbeit genommenen Materialien, also je nach der langsameren oder rascheren Abkühlung, 5 bis 7 Procent beträgt, und dass man daher endlich, um diese Einmischung möglichst in diesen Grenzen zu erzielen, immer mit einerlei Menge von den Materialien operiren und vorschriftsmässig stets nach 24 Stunden das dann richtig gemengte Präparat abfiltriren müsse.

Auch Mehu hat diese weisse Schicht auf dem kermesfarbigen Schwefelantimon in der angeführten Art entstehen und sich vermehren gesehen, aber er betrachtet sie als krystallisirtes Antimonoxyd, während wir sie schon lange als antimonigsaures Kali oder Natron kennen.

Mehu hat daher ganz Recht in der Forderung, dass man durch die Operationsweise stets ein gleiches Product zu erzielen sich bestreben müsse. Allein er gibt dazu eine Vorschrift, nach welcher wohl immer ein gleiches Product erhalten wird, was aber keineswegs der Bedeutung des approbirten Kermes minerale entsprechen kann. Nachdem er nämlich bei seinen Versuchen gefunden hatte, dass sich aus der siedend filtrirten Flüssigkeit schon alles kermesfarbige Schwefelantimon abgeschieden hat, wenn dieselbe auf +35 bis 32° erkaltet ist, soll man nun schon sogleich das Präparat abfiltriren, um die Beimischung des vermeintlichen Antimonoxyds als nicht dazu gehörig zu vermeiden (was mithin so viel heissen würde, als dem Präparat seine wesentliche Bedeutung zu nehmen), und die Flüssigkeit dann erst nach 2 Tagen von dem abgesetzten Antimonoxyd abfiltriren, bevor man sie zu neuen Abkochungen von dem rückständigen Antimonium crudum verwendet.

Mehu hat endlich auch wohl Recht in der Meinung, dass ein längeres oder kürzeres Kochen des Antimonium crudum mit der Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron keinen Einfluss auf die Beschaffenheit des Präparats habe, und dass z. B. ein von dem französischen Codex vorgeschriebenes 1½stündiges Kochen nur

dann erforderlich sey, wenn man ganz grob gepulvertes Antimonium crudum anwenden wollte. Auch hat er gewiss darin Recht, dass der Kermes ein um so schlechteres Ansehen bekomme, je länger man das Kochen unnütz fortsetze. Aber wenn Mehu es daher am zweckmässigsten findet, ein fein präparirtes Antimonium crudum mit der Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron nur 15 Minuten lang zu kochen, so dürfte dies für ganz kleine Proben wohl ausreichen, aber bei einer gewissen grösseren Masse würde man sicher eine zu kleine Ausbeute erzielen. Unbeschadet des schönen Ansehens und der richtigen Beschaffenheit habe ich immer die grösste Ausbeute erhalten, wenn ich für jede Operation niemals mehr als 1 Unze Antimonium crudum laevigatum mit 4 Unzen Kali carbonicum und 60 Unzen Wasser 1/2 bis 3/4 Stunden lang kochen liess, und zwar in einem Kolben, um den oxydirenden Einfluss der Luft zu vermeiden, durch welchen bekanntlich auf Kosten des zu erzielenden Kermes sich Kalium- oder Natrium-Sulfantimoniat erzeugt, so dass man aus der vom Kermes abfiltrirten Flüssigkeit mit Säuren unverwendbaren Goldschwefel fällen kann, was sonst nicht der Fall ist.

Die Prüfung der Antimonsulfide und daher auch dieses Kermes minerale auf Arsenik ist nach Bettendorff und Biltz schon S. 197 und 198 angegeben worden.

Chloridum stibiosum. Bekanntlich setzt sich das *Antimonchlorür* $=SbGl^3$ mit Wasser nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix} 6SbGl^3 \\ 15HO \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 15HGl \\ SbGl^3+5SbO^3 \end{matrix}\right.$$

ganz einfach um in Wasser und in

Oxychloridum stibiosum oder Algarothpulver $=SbGl^3+5SbO^3$, und wird dieses Oxychlorür zur Bereitung von Antimonoxyd für Brechweinstein ausschliesslich auf diese Weise dargestellt. Nun hat Schaeffer (Annal. der Chemie und Pharmac. CLII, 314) gezeigt, dass man dieses Algarothpulver in kleinen und schönen Krystallen erhält, wenn man das Antimonchlorür in absolutem Alkohol auflöst und die Lösung, da in der Kälte keine Einwirkung erfolgt, in einer zugeschmolzenen Röhre auf +140 bis 150° erhitzt. Die Erzeugung findet dann durch mehrere auf einander folgende Reactionen statt, zunächst bildet sich nach

$$\left.\begin{matrix} SbGl^3 \\ C^4H^{12}O^2 \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} HGl \\ SbGl^2+C^4H^{10}O^2 = \end{matrix}\right. \left\{\begin{matrix} C^4H^{10}Cl \\ SbGlO^2 \end{matrix}\right.$$

aus 1 Atom Antimonchlorür und 1 Atom absolutem Alkohol unter Austritt von Salzsäure der Körper $=SbGl^2+C^4H^{10}O^2$, der dann durch die Hitze in Aethylchlorür $=C^4H^{10}Gl$ und in ein bisher noch unbekanntes

Antimonoxychlorür $=SbGlO^2$ zerfällt, welches Oxychlorür von Schaeffer dargestellt wurde, als er gleiche Atome Antimonchlorür und Alkohol mehrere Stunden lang bei +160° auf einander einwirken liess. Dieses Oxychlorür bildet kleine weisse, wenig glänzende, würfelförmige Krystalle, die sich in Wasser, Alkohol und

Aether nicht auflösen, aber durch siedendes Wasser langsam zersetzt werden. Beim Erhitzen setzen sie sich um in Antimonoxyd, was zurückbleibt, und in Antimonchlorür, was sich sublimirt.

Wird dagegen dieses Oxychlorür oder das Antimonchlorür gleich von Vorn herein mit entsprechend mehr Alkohol in einer verschlossenen Röhre erhitzt, so reagirt das (im letzteren Falle erst entstehende) Oxychlorür auf den Alkohol in folgender Weise:

$$\left.\begin{matrix}3SbClO^2\\3C^4H^{12}O^2\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}3HCl\\3(SbO^2+C^4H^{10}O^2)\end{matrix}\right.$$

$$\left.\begin{matrix}3(SbO^2+C^4H^{10}O^2)\\3SbClO^2\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}3C^4H^{10}Cl\\6SbO^3\end{matrix}\right.$$

$$\left.\begin{matrix}6SbO^3\\6SbClO^2\end{matrix}\right\} = 2(SbCl^3+5SbO^3)$$

wonach mithin zunächst aus 3 Atomen des Oxychlorürs mit 3 Atomen Alkohol unter Austritt von Salzsäure 3 Atome des Körpers $= SbO^2+C^4H^{10}O^2$ entstehen, die sich mit 3 anderen Atomen des Oxychlorürs in 3 Atome Aethylchlorür und 6 Atome Antimonoxyd umsetzen, welche letzteren dann mit noch 6 Atomen des Oxychlorürs 2 Atome Algarothpulver erzeugen. Daraus ist nun auch leicht zu ermessen, mit wie vielem Alkohol man sowohl das Antimonchlorür gleich von Vorn herein als auch bereits daraus erzeugtes Oxychlorür behandeln muss, wenn man gleich das Algarothpulver als Endproduct erhalten will. Für die pharmaceutische Praxis dürfte sich diese Herstellungsweise desselben aber wohl nicht eignen.

Das so erzielte Algarothpulver bildet kleine, sehr glänzende, farblose und spröde rhombische Prismen, die sich im Uebrigen eben so verhalten, wie das auf gewöhnliche Weise hergestellte Algarothpulver.

Chlorum. Chlor.

Liquor Chlori. Die Bereitung des *Chlorwassers* sowohl nach der Pharmacopoea borussica als auch nach der Ph. Germaniae erklärt Rieckher (N. Jahrbuch der Pharmac. II, 22) für eine Operation, welche gute Lungen voraussetze (bei unvorsichtigem Operiren auch diese verderben kann), und er glaubt nach seinen practischen Erfahrungen behaupten zu können, dass die neue Sättigungsweise des Wassers mit Chlorgas, wie sie Duflos neben der von Geiseler (Jahresb. für 1846 S. 74) mittelst einer aufwärts gerichteten Retorte in die neueste Auflage seines chemischen Apothekerbuchs 1867 S. 120 eingeführt hat, nichts zu wünschen übrig lasse und allgemein empfohlen zu werden verdiene, zumal wenn man in der Apparatur noch einige von ihm zweckmässig befundene Abänderungen anbringe, mit welchen versehen er den Apparat in Holzschnitt vorstellt und das Verfahren damit ganz speciell beschreibt.

Die Vorschriften in den beiden genannten Pharmacopoeen sind bekanntlich nur insofern verschieden, dass das Chlorgas dazu aus Salzsäure nach der ersten mit Braunstein und nach der letzteren (ohne Zweifel viel zweckmässiger — Jahresb. für 1846 S. 71 —) mit Kalibichromat entwickelt werden soll, wogegen sie in der Sät-

tigungsweise des Wassers mit demselben übereinstimmen, indem man das Entwickelungsgefäss mit 2 aufeinander folgenden und nur zur Hälfte mit reinem Wasser gefüllten Flaschen verbinden und diese so oft wiederholt allemal dann, wenn das einströmende Chlorgas die Luft aus der leeren Hälfte der *vorderen* Flasche verdrängt und ersetzt hat, gegen einander wechseln soll, bis das Chlorgas in der einstweilen abgenommenen und verschlossenen Flasche beim Schütteln von dem Wasser nicht mehr absorbirt wird und dasselbe auf diese Weise in beiden Flaschen nach einander zur gehörigen Sättigung gebracht worden ist.

Der nachtheilige Einfluss des Chlorgases, welchen Jeder, der diese Sättigungsweise ausführte, unvermeidlich mehr oder weniger empfunden haben wird, kann aber durch die von Rieckher verbesserte Methode von Duflos so gut wie ganz vermieden werden, wie folgt:

Der das Chlorgas entwickelnde Kolben wird mit 2 aufeinander folgenden, gleich grossen, zweihalsigen Woulff'schen Flaschen in der Art durch 2 zweischenkliche Glasröhren in Verbindung gesetzt, dass die *erste* vom Kolben ausgehende Röhre ein Zwischenstück von Caoutchouc hat, was durch einen Quetschhahn abgeschlossen werden kann, und dass die beiden Schenkelenden denselben nicht weit durch den Kork sowohl im Halse des Kolbens als auch im Halse der ersten Flasche hinabreichen, während das andere zweischenkliche Rohr in den beiden dadurch zu verbindenden Flaschen bis nahe auf den Boden hinabreicht. Den zweiten Tubus der zweiten und letzten Flasche versieht man endlich noch mit einem zweischenklichen Rohr, um dadurch etwa überschüssiges Chlorgas abzuführen und von Kalkmilch oder Sodalösung in einem beliebigen Gefässe absorbiren zu lassen. Soll nun mit diesem Apparate operirt werden, so füllt man die erste Woulff'sche Flasche mit reinem Wasser fast ganz oder so weit voll, dass es nur eben von dem kurzen Ende des das Chlorgas zuführenden Rohrs berührt wird, während in die zweite Flasche nur so viel Wasser gebracht wird, als zum Abschliessen des bis fast auf den Boden reichenden Glasrohrs erforderlich ist. Es ist klar, dass, wenn man nun die Entwickelung des Chlorgases (wie überhaupt zweckmässig) langsam beginnt und fortsetzt, das Wasser aus der ersten Flasche durch das Gas allmälig und unter theilweiser Sättigung fast ganz in die zweite Flasche getrieben wird und die erste dafür sich mit Chlorgas in gleicher Volummenge füllt. Ist nun dieser Punkt der völligen Ueberdrängung des Wassers in die zweite Flasche eingetreten, so wird, um ein Zurücksteigen zu verhindern, sofort einerseits der Gasentwickelungs-Kolben entfernt und das Caoutchoucrohrstück mit dem Quetschhahn geschlossen, und anderseits das Rohr, welches von der zweiten Flasche etwa überschüssiges Chlorgas in die Kalkmilch abführt, abgezogen und der Tubus gut verschlossen. Ohne Weiteres überlässt man nun den Apparat etwa 2 Tage lang sich selbst, und man findet dann das Wasser aus der zweiten Flasche in die erste wieder zurückgesogen und dabei mit dem Chlor-

gas genügend gesättigt. Natürlich kann man diese Sättigung beschleunigen, theils durch angemessene Bewegung der Flaschen und theils durch Abkühlen der ersten noch mit Chlorgas gefüllten Flasche, und geschieht dieses Abkühlen stark mit Eis oder Schnee, so sieht man sich darin selbst festes Chlorhydrat erzeugen. Das ganze Verfahren ist sehr sinnreich ausgedacht und man sieht leicht ein, dass man dabei eine Berührung mit dem Chlorgas so gut wie völlig umgehen kann, nur nicht ganz beim Entfernen des das Chlorgas entwickelnden Kolbens. Aber dazu und damit zugleich auch zu einer möglichst öconomischen Ausführung gehört offenbar nun auch eine zweckmässige Entwickelung des Chlorgases in nicht zu grosser aber auch nicht zu geringer Menge. In dieser Beziehung hält auch Rieckher die Bereitung des Chlorgases dazu aus Salzsäure durch Kalibichromat am zweckmässigsten, und hat er gefunden, dass man mit dem Chlorgase, welches aus 11 Unzen roher Salzsäure von 1,17 spec. Gewicht mit 2 Unzen Kalibichromat durch gelindes Erwärmen bis zur Erschöpfung entwickelt werden kann, 8 Pfund Wasser in der angeführten Art zu sättigen vermag.

Die beste Aufbewahrungsweise des Chlorwassers besteht nach Rieckher darin, dass man es in Gläser mit gut schliessenden Glasstöpfeln bis zur Anfüllung bringt, die Glasstöpsel mit Paraffinpapier überbindet, die Gläser umgekehrt in einem Steintopfe mit Wasser umgibt und diesen im Keller an einen kühlen und dunklen Ort stellt.

Auffallen wird es inzwischen jedem Practiker, dass weder in der Vorschrift der Preuss. Pharmacopoe noch in der hier von Rieckher von einem Einrangiren einer Flasche mit Wasser zum Waschen des Gases die Rede ist, was dagegen die Ph. Germ. fordert, wiewohl dieselbe das Chlor aus Salzsäure mit Kalibichromat zu entwickeln vorschreibt, wobei jedenfalls ein ungleich viel reineres Gas entwickelt wird, als wie durch Braunstein. Ohne ein solches Waschen dürfte man sicher kein völlig reines, d. h. von Eisen, Mangan und Salzsäure freies Wasser erhalten, und muss daher in den Apparat jedenfalls zwischen dem Kolben und der ersten Woulff'schen Flasche noch ein schmales hohes Gefäss mit Wasser eingeschaltet werden, durch welches das Chlorgas einen langen Weg für seine genügende Reinigung zu machen hat, ehe es in die Gefässe für Chlorwasser gelangt.

Mit demselben Apparat hat Rieckher auch eine Lösung von Eisenchlorür in Eisenchlorid zu verwandeln gesucht und dabei ein sehr befriedigendes Resultat erhalten.

Acidum muriaticum purum. Zur Gewinnung von *reiner Salzsäure* aus der käuflichen rohen Säure von 1,170 spec. Gewicht hat Hofmann (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin I, 272) ein Verfahren angegeben, welches einfach darin besteht, dass man aus der letzteren Salzsäuregas durch concentrirte Schwefelsäure von 1,848 spec. Gewicht entwickelt und dasselbe von Wasser absorbiren lässt, welches aber nicht mehr neu ist, indem

bereits Duflos in seinem chemischen Apothekerbuche 1867 S. 131 ganz dieselbe Methode angegeben hat und nur in der practischen Ausführung ein wenig davon abweicht. Hofmann verwendet dazu einen Kolben, bringt die rohe Salzsäure hinein, verschliesst die Mündung mit einem zweimal durchbohrten Kork, schiebt in das eine Bohrloch ein zweischenkliches Rohr ein, durch welches das weggehende Salzsäuregas zur Absorption in eine Flasche mit Wasser geführt wird, und in das andere Bohrloch einen abschliessbaren Trichter, dessen Röhre einige Zoll im Kolben hinabreicht und in den man die nöthige Menge von concentrirter Schwefelsäure giesst. Wird nun dieser Hahn geöffnet, so fliesst diese Schwefelsäure zu der Salzsäure, bindet aus dieser ihren Wassergehalt und scheidet daraus weggehendes Salzsäuregas ab. Durch Abschliessen und Wiederöffnen des Hahns hat man es in der Gewalt, die Schwefelsäure allmälig in der Menge hinzuzubringen, dass die Entwickelung des Salzsäuregases (in Folge der Erhitzung durch Bindung des Wassers von der Schwefelsäure) nicht zu stürmisch wird. Ist alle nöthige Schwefelsäure hinzugekommen und lässt die Entwickelung nach, so vollendet man sie durch Erhitzen des Kolbens im Wasserbade oder im Sandbade, durch welches letztere etwas mehr Salzsäure ausgetrieben werden kann, und das Erhitzen wird fortgesetzt, bis die rückständige verdünntere Schwefelsäure durch Ausscheidung von schwefelsaurem Bleioxyd trübe wird.

Auf 4 Pfund roher Salzsäure sind 8 Pfund englischer Schwefelsäure und zum Auffangen des Salzsäuregases 3 Pfund reines Wasser erforderlich, welches letzteres nach vollendeter Operation in $4^3/_8$ bis $4^1/_2$ Pfund Salzsäure verwandelt worden ist, die 1,142 oder wenn man das Erhitzen im Wasserbade ausgeführt hatte, 1,124 spec. Gewicht besitzt.

Die zurückgebliebene Schwefelsäure hat 1,46 spec. Gewicht bekommen und wird zur neuen Anwendung durch Erhitzen in einer Schale wieder zu 1,848 spec. Gewicht concentrirt. Man kann sie aber auch zu anderen Zwecken verwenden.

Eine hinzugefügte Kostenberechnung weist aus, dass auf diese Weise eben so einfach wie billig eine reine Salzsäure erhalten werden kann. Dieselbe soll von Chlor, Schwefelsäure und Eisen völlig frei seyn, ob aber auch von Arsenik, schwefliger Säure und Säurestufen von Stickstoff, ist nicht bemerkt worden, und verdient daher die erhaltene Säure um so mehr noch auf diese Körper geprüft zu werden, als von einem zwischengelegten Waschapparat bei der Bereitung nicht die Rede ist (vrgl. Jahresb. für 1848 S. 76; für 1865 S. 99 und für 1868 S. 196, sowie auch gleich nachher in diesem Bericht).

Lehmann (Hager's Pharmac. Centralhalle X, 177) hat diese Bereitungsweise geprüft und er empfiehlt sie wegen ihrer raschen, einfachen und billigen Ausführung ganz besonders für pharmaceutische Laboratorien.

Rieckher (N. Jahrbuch für Pharmac. XXXII, 83) ist dagegen bei ihrer Anwendung nicht zu so günstigen Resultaten gekom-

men. Bei der Nachprüfung, wozu er 4 Pfund roher Salzsäure von 1,170 specif. Gewicht mit 8 Pfund englischer Schwefelsäure von 1,830 spec. Gew. in der angeführten Art behandelte, bekam er allerdings dem Anschein nach ungefähr dasselbe Resultat wie Hofmann, nämlich $3^3/_8$ Pfund Salzsäure, nur hatte diese Säure 1,15 spec. Gewicht und die zurückgebliebene noch etwas salzsäurehaltige und $10^3/_4$ Pfund betragende Schwefelsäure ein spec. Gewicht von 1,610, in Folge dessen er in der obigen Angabe einen Druckfehler vermuthet.

Aber dagegen fand er die erzielte Säure nicht rein, und ver mochte er darin sowohl freies Chlor als auch Arsenik zu erkennen (wie ich vorhin schon vermuthungsweise ausgesprochen hatte), und er hält dieses Verfahren für pharmaceutische Laboratorien nur dann zulässig, wenn man dazu eine Salzsäure und eine Schwefelsäure anwenden würde, welche beide völlig frei von Arsenik, Chlor, Säurestufen des Stickstoffs und von schwefliger Säure wären. Ist man aber gezwungen, so reine Materialien zu verwenden, so scheint ihm zwischen dieser und der bisherigen (aus Kochsalz mit Schwefelsäure) Methode in pecuniärer Beziehung kaum eine Differenz zu existiren, wiewohl Rieckher den Apparat zu der Hofmann'schen Bereitung als einfacher anerkennt, und will man nach derselben doch mit so reinen Materialien operiren, wie er es nothwendig gefunden hat, so glaubt er es als noch zweckmässiger empfehlen zu sollen, dieselben von der Stärke und in der relativen Weise aufeinander wirken zu lassen, dass sich die Schwefelsäure in Trihydrat $= \dot{H}^3\dddot{S}$ verwandeln müsse, welches 1,652 spec. Gew. hat und zwischen +163 und 170° siedet, weil dann die Entwickelung des Salzsäuregases nicht allein am leichtesten sondern auch am vollständigsten vor sich gehe, und demzufolge würde man z. B. auf 4 Gewichtstheile Salzsäure von 1,170 spec. Gew. nicht 8 sondern 10 Gewichtstheile Schwefelsäure von 1,830 spec. Gew. einwirken lassen müssen, um $\dot{H}^3\dddot{S}$ als Rückstand zu behalten.

Bei der fünfzehnten Apothekerversammlung zu New-York hatte Dr. Squibb (Proceedings of the Amer. Pharm. Association. 1867 p. 97) angegeben, dass die Salzsäure des Handels stets mit *Schwefelsäure* verunreinigt sey, und dass diese am besten durch Auflösen von Eisen oder Zink darin zu entdecken wäre, weil der durch die Lösung dieser Metalle aus der Salzsäure auftretende Wasserstoff die Schwefelsäure in Wasser und Schwefelwasserstoff verwandele, welcher letztere sich dann durch den Geruch zu erkennen gebe. Eine kurze treffende Bemerkung dazu von Maisch „das ist mir neu" hatte ihn darauf veranlasst, den Sachverhalt genauer zu erforschen und dabei (am angef. O. 1868 S. 409) stellte es sich heraus, wie vorauszusehen war, dass er wohl richtig Schwefelwasserstoff gerochen hatte, dass aber die Ursache der Bildung desselben nicht Schwefelsäure, sondern niedere Säurestufen von Schwefel sind (immer wohl schweflige Säure, deren Verhalten in dieser Beziehung schon lange bekannt ist und zur Entdeckung derselben im Hopfen

[Jahresb. für 1857 S. 29] allerdings wohl zweckmässig angewandt werden kann, aber zur Erkennung der schwefligen Säure in der Salzsäure vermischen wir doch wohl zweckmässiger dieselbe mit Chlorbarium und Chlorwasser zur Erzeugung von schwefelsaurem Baryt, während wir die Schwefelsäure mit Chlorbarium ohne Chlorwasser suchen).

Wie schon S. 195 beim Arsenik angeführt wurde, hat Bettendorff die von ihm entdeckte Reduction des Arseniks durch eine mit Salzsäuregas gesättigte Lösung von Zinnchlorür völlig geeignet gefunden, in der Salzsäure auch den geringsten Gehalt an Arsenik zu entdecken und auch eine rohe Salzsäure davon zu befreien.

Zur Prüfung der Salzsäure auf Arsenik braucht man dieselbe also nur mit der Zinnchlorürlösung zu versetzen und dann die Abscheidung von reducirtem Arsenik in Gestalt von braunen Flocken abzuwarten.

Zur Reinigung der rohen Salzsäure von 1,164 versetzt man dieselbe mit einer angemessenen Menge von der rauchenden Zinnchlorürlösung, lässt 24 Stunden ruhig stehen, entfernt das dann ausgeschiedene Arsenik durch Filtration (am besten wohl durch Asbest) und rectificirt.

Als Bettendorff in dieser Weise 421 Grammen der rohen Salzsäure behandelte, hatte das zuerst übergehende $^1/_{10}$ einen schwachen Stich ins Gelbliche, der sich aber nach einigen Stunden von selbst verlor, aber die dann bis fast zur Trockne übergehende Säure war farblos und in beiden Portionen konnte selbst im Marsch'schen Apparate kein Arsenik entdeckt werden. Der daraus abgeschieden erhaltene Arsenik betrug 0,02 Procent von der Säure.

Durch diese Behandlung müssen auch Eisen, Chlor, schweflige Säure und Säurestufen von Stickstoff, welche in der rohen Salzsäure vorzukommen pflegen, aus derselben entfernt werden können, das Eisen namentlich weil es aus dem flüchtigen Eisenchlorid in das nicht mit destillirbare Eisenchlorür reducirt wird.

Acidum nitro-muriaticum. Wie schon Baudrimont (Jahresb. für 1844 S. 79) und weit gründlicher Gay-Lussac (das. für 1848 S. 77) gezeigt haben, verwandeln sich Salpetersäure und Salzsäure bei ihrer Vermischung je nach der Concentration und Temperatur derselben mehr oder weniger nach

entweder

$$\left.\begin{matrix} NO^5 \\ 3HCl \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 3HO \\ NCl^2O^2 \\ Cl \end{matrix}\right.$$

oder

$$\left.\begin{matrix} NO^5 \\ 3HCl \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 3HO \\ NClO^2 \\ 2Cl \end{matrix}\right.$$

in Wasser und entweder zu 1 oder 2 Aequivalenten freiem Chlor und zu NCl^2O^2 oder $NClO^2$, welche beiden letzteren Körper *Chloruntersalpetersäure* und *Chlorsalpetrige* Säure genannt worden sind, aus denen nur wenige Metalle das Chlor wegnehmen können, da es eigentlich nur das von demselben massenhaft absorbirt gehaltene

freie Chlor ist, welches die Chlormetalle erzeugt, die wir mit der *Königswasser* genannten Mischung herzustellen pflegen, während jene beiden Säuren dabei als rother Dampf weggehen.

Tilden (Pharm. Journ. and Transact. 2. Ser. X, 580) nimmt bei Befolgung der Vorschrift in der Britischen Pharmacopoe nur die erstere Reaction, also die Erzeugung von NCl^2O^2 an, und er hat einige Versuche darüber angestellt, wie sich das Königswasser beim Verdünnen mit Wasser verhält, wodurch bekanntlich Veränderungen darin vorgehen, die aber noch nicht erforscht wurden. Das verdünnte Königswasser bleicht Lackmus und Indigo, entfärbt übermangansaures Kali, löst Gold auf und scheidet aus Jodkalium reichlich Jod ab unter stürmischer Entwickelung von Stickoxydgas. Alle diese Verhältnisse zeigte das verdünnte Königswasser nach einigen Tagen nur noch in einem viel geringeren Grade, und glaubt Tilden daraus folgern zu können, dass sich die Chloruntersalpetersäure mit dem Wasser zersetze und zwar nach

$$\left.\begin{matrix} 2NCl^2O^2 \\ 4HO \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 4HCl \\ NO^5 \\ NO^3 \end{matrix}\right.$$

zurück in Salzsäure, Salpetersäure und salpetriger Säure. — Ref. will es jedoch scheinen, dass der Process nicht ganz so einfach verläuft und dass auch Ammoniak dabei erzeugt wird, wie solches nach Gay-Lussac der Fall ist, wenn man Wasser-zersetzende Metalle auf Königswasser einwirken lässt. — (Vrgl. den Artikel „Oxydation des Schwefels“ S. 182 in diesem Bericht).

Jodum. Jod.

Die Löslichkeit des *Jods* in Schwefelkohlenstoff und in Petroleum ist von Koller (N. Jahrbuch der Pharmac. XXXI, 80) genauer geprüft worden. Wiewohl sich beide Lösungsmittel beim Zusammentreffen mit Jod sogleich färben, so erfolgt die völlige Lösung bis zur Sättigung doch nur allmälig, wenn man von dem Jod so viel anwendet, als sie zu lösen vermögen; häufiges Durchschütteln befördert diese Sättigung.

Bis zu dieser Sättigung vermögen bei $+17°$ allemal 3 bis 4 Tropfen *Schwefelkohlenstoff* nur $^1/_{64}$ Gran Jod aufzulösen. Die Lösung ist bekanntlich schön violett roth.

Von *Petroleum* bei $+17°$ bedarf $^1/_8$ Gran Jod 18,2 und $^1/_{32}$ Gran Jod 9 Gran Petroleum, und die Lösung ist je nach der aufgelösten Menge vom Jod anfangs violett, dann wein-, zwiebel- und purpurroth gefärbt.

Auffällig ist bei beiden Angaben die so sehr verschiedene Menge von Schwefelkohlenstoff und von Petroleum, welche davon zur Lösung des Jods erforderlich ist, je nach der Menge von Jod, die man bis zur Lösung damit versetzt. Denn wenn z. B. $^1/_8$ Gran Jod von 18,2 Gran Petroleum gelöst wird, so sollte $^1/_{32}$ Gran etwa nur 4,5 Gran davon erfordern, während Koller 9 Gran angibt. Auch kann das Petroleum bekanntlich eine verschiedene Mischung

haben und dieser entsprechend wahrscheinlich mehr oder weniger Jod auflösen, was aber Koller nicht weiter berücksichtigt hat, und aus seinen Versuchen folgt daher nur im Allgemeinen, dass das Jod in beiden Flüssigkeiten viel weniger löslich ist, als man bisher wohl geglaubt hat, zumal er die Versuche mit ungewöhnlich kleinen Mengen und in einer zu diesem Zwecke gewöhnlich nicht üblichen Art anstellte.

Sticht (Wittstein's Vierteljahresschrift XVIII, 132) gibt einige Nachrichten über ein aus Chile sehr billig in den Handel gesetztes und auch nach Amerika gekommenes *Jod*. Dasselbe war feucht, im Ansehen der schmierigen Schuhwichse ähnlich, und enthielt nur 50 Procent Jod, die übrigen 50 Procent waren Wasser, 8 Procent salpetersaures Natron etc. Er glaubt daher, dass es aus der letzten, noch Jodnatrium enthaltenden Mutterlauge einfach dadurch gewonnen würde, dass man sie mit starker Salpetersäure vermische, das dadurch ausgeschiedene Jod sich nur absetzen lasse und die Flüssigkeit davon abgiesse. Nach einer Mittheilung von Gehe & C. ist dasselbe Jod auch nach Deutschland gekommen, aber hier selbstverständlich zurückgewiesen worden.

Acidum hydrojodinicum. Bei einer Nachprüfung der von Winckler (Jahresb. für 1867 S. 213) zur Bereitung der *Jodwasserstoffsäure* angegebenen Methode hat Naumann (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin 1867 S. 179) gefunden, dass Schwefelwasserstoff auf in Schwefelkohlenstoff aufgelöstes Jod ohne aufgegossenes Wasser keine Wirkung ausübt und dass, wenn man Wasser auf die Lösung geschichtet hat, die Umsetzung in Schwefel, der sich in dem Schwefelkohlenstoff löst, und in Jodwasserstoff, der von dem Wasser aufgenommen wird, nur da sehr beschränkt stattfindet, wo sich die Lösung des Jods in Schwefelkohlenstoff mit dem Wasser in Berührung befindet, in Folge dessen anfangs fast aller Schwefelwasserstoff unverändert durchgeht und nur erst dann eine raschere Reaction in dem Maasse erfolgt, wie das Wasser einen allmälig grösseren Gehalt an Jodwasserstoff bekommt. Naumann findet es daher zweckmässiger, den Schwefelkohlenstoff ganz wegzulassen, mit kleinen Portionen die Operation zu beginnen und dann, wenn durch die lösende Kraft der entstandenen Jodwasserstoffsäure auf das Jod die Reaction lebhafter wird, abkühlt und, wenn dieselbe sehr langsam zu werden beginnt, ausser Jod auch Wasser hinzufügt. Selbst ein starker Strom von Schwefelwasserstoffgas wird dann fast vollständig absorbirt und man kann so sehr rasch viel Jodwasserstoffsäure von 1,56 spec. Gewicht herstellen, von welcher unter +127° nur sehr wenig Säure mit Wasser weggeht, und hat darauf die Säure, welche bei diesem Siedepunkte noch rückständig ist, ein specif. Gewicht von 1,67. Steht Jodwasserstoff zu Gebote, so kann man damit natürlich gleich von Vorn herein den Process zweckmässig befördern.

Carbonicum. Kohlenstoff.

Sulfidum carbonicum. Die im vorigen Jahresberichte S. 200 mitgetheilte Angabe von Millon, nach welcher man den *Schwefelkohlenstoff* durch Kalkmilch von seinem üblen Geruch befreien und ihn selbst chloroformähnlich riechend machen könne, ist von Wittstein (dessen Vierteljahresschrift XVIII, 288) einer experimentellen Prüfung unterworfen und völlig unrichtig befunden worden, so dass er nicht begreift, wie man eine solche Angabe überhaupt hätte machen können.

Stein (Journ. für pract. Chemie CVI, 316) hat durch Versuche nachgewiesen, dass der Schwefelkohlenstoff $=CS^2$ zwar noch nicht bei anfangender Rothglühhitze, aber, den Angaben von Berthelot und Playfair entgegen, in heller Rothglühhitze langsam in Kohlenstoff und Schwefel zersetzt wird (was auch völlig mit der früheren Erfahrung übereinstimmt, dass er sich weder in zu niedriger noch in zu hoher Hitze aus Kohle und Schwefel erzeugt).

Acidum hydrocyanicum. Die *Blausäure* =HCy ist von Berthelot (Compt. rend. LXVII, 1141) auf sehr interessante Weise aus Acetylen $=C^4H^4$ (Jahresb. für 1865 S. 181) durch directe Vereinigung mit dem bekanntlich so wenig Vereinigungsstreben zeigenden Stickstoff hervorgebracht worden. Nach

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ 2N \end{matrix}\right\} = 2HCy$$

entstehen aus allemal 1 Atom Acetylen mit 2 Aequivalenten Stickstoff auch 2 Atome Blausäure ohne alle Nebenproducte, aber nicht, wenn man die beiden gasförmigen Körper zu gleichen Volumen vermischt, durch blosse directe Berührung, sondern wenn man durch das richtige Gasgemisch elektrische Funken durchschlagen lässt. Das Specielle darüber würde die Grenzen der Pharmacie überschreiten.

Aqua Amygdalarum amararum concentrata. Nach den Erfahrungen von Hübner (Archiv der Pharmac. 2. R. CXL, 226) liefert die Vorschrift zur Bereitung des Bittermandelwassers in der Preussischen Pharmacopoe, wenn man sie genau befolgt und keine mit zu vielen süssen Mandeln untermengte bittere Mandeln nimmt, stets nicht allein ein den Forderungen derselben entsprechendes, sondern häufig auch ein stärkeres und daher noch zu verdünnendes Präparat (zu welcher Verdünnung man bekanntlich am zweckmässigsten eine nachdestillirte Portion Wasser anwendet). Ein zu schwaches Wasser hat nach ihm insbesondere seinen Grund in zu vielen beigemengten süssen Mandeln, in einer ungenügenden Zerstossung des Mandel-Presskuchens, in der Anwendung von zu wenig Wasser und in der Verwendung eines nicht weichen Wassers. Auf 1 Theil des möglichst fein gestossenen Presskuchens soll man wenigstens 7 Theile und, wenn es der Raum gestattet, noch mehr Wasser gebrauchen. Eine Destillation über freiem Feuer verwirft Hübner, und nach ihm soll das Wasser einen bleibend angeneh-

meren Geruch bekommen, wenn man den vorgeschriebenen Alkohol zur Hälfte mit destillirt und die andere Hälfte dem destillirten Wasser zufügt.

Hieran reiht Hübner die beachtenswerthen Resultate, welche er bei einer ähnlichen Bearbeitung von 100 Pfund Pfirsichkernen (Nucl. Persicorum der Droguisten) bekommen hat. Durch Auslesen wurden 5 Pfund Steinschalenstücke etc. daraus entfernt, dann nach gehöriger Vorbereitung durch kaltes Pressen 25 und darauf durch warmes Pressen noch 8 Pfund filtrirtes fettes Oel und 60 Pfund Presskuchen daraus gewonnen. Verlust und auf dem Filter von dem Oel zurückgelassene Stoffe betrugen 2 Pfund.

Das *kalt* gepresste Oel war klar und schwach röthlichgelb, das *warm* gepresste Oel dagegen wohl klar aber dunkler gefärbt. Hübner erklärt das Oel nicht als Oleum Amygdalarum zulässig, aber vortrefflich zu Haarölen und zu äusserlichen Mitteln.

Wurde ferner der Presskuchen nach der Preussischen Pharmacopoe ganz vorschriftsmässig bearbeitet, so bekam Hübner daraus ein Bittermandelwasser, welches dem aus bitteren Mandeln völlig gleich erschien und wovon 2 Unzen sogar 8 Gran Cyansilber lieferten, während die Preuss. Ph. nur $6^2/_3$ Gran fordert, das Wasser also noch bis zu diesem Punkte verdünnt werden musste.

Da dieses Wasser dem wahren Bittermandelwasser völlig gleich war, so hält Hübner die Verwendung der Pfirsichkerne dazu um so mehr empfehlenswerth, als die bitteren Mandeln ungleich höher im Preise stehen und daher mit den billigeren süssen Mandeln mehr oder weniger und zuweilen sehr stark verfälscht werden.

Aqua Laurocerasi. Nachdem das *Kirschlorbeerwasser* in die „British Pharmacopoeia von 1864 und 1867" aufgenommen worden ist, hat sich nach Umney (Pharmac. Journ. and Transact. 2. Ser. X, 467) der Gebrauch desselben fast um's Dreifache gesteigert, und er theilt seine bei der Selbstbereitung und Prüfung gemachten Erfahrungen darüber mit.

Nach der genannten Pharmacopoe soll man 1 Pfund frische Kirschlorbeerblätter mit $2^1/_2$ Pints Wasser 24 Stunden lang maceriren und dann 1 Pint davon abdestilliren. Diese Vorschrift findet Umney in dreifacher Beziehung fehlerhaft: *einmal* weil er gefunden hat, dass das Präparat wohlriechender und reichhaltiger ausfällt, wenn man die frischen Blätter, wie auch alle gewöhnlichen Vorschriften lauten, sofort und ohne Maceration mit Wasser destillirt (die Herausgeber der Pharmacopoe scheinen also allen unseren Erfahrungen entgegen zu glauben, dass Blausäure und Bittermandelöl darin durch die Maceration aus Amygdalin erzeugt werden müssten); *zweitens* weil die Pharmacopoe keinen Gehalt an Blausäure darin bestimmt fordert, und *drittens* weil sie keine Zeit der Einsammlung der Blätter dazu fixirt habe, und ist er daher mit Recht der Ansicht, dass alle 3 Fehler in der Pharmacopoe berichtigt werden müssten, wie solches z. B. die neue Französische Pharmacopoe schon längst gethan habe. Dieselbe fordert nämlich, dass

man von 10 Theilen frischer im Mai bis September gesammelter Blätter mit 40 Theilen Wasser sofort und ohne Maceration 15 Theile abziehen, und dass man dann das Destillat, welches in 100 Grammen 55 bis 70 Milligrammen Blausäure enthält, so weit verdünnen soll, dass 100 Grammen nur 50 Milligrammen Blausäure besitzen.

Aus diesem Grunde wird es leicht erklärlich, wie Umney in dem Kirschlorbeerwasser aus verschiedenen Officinen Londons den Gehalt an Blausäure sehr verschieden, ja aus einer Apotheke in der einen Woche nur halb so gross, wie in der anderen Woche finden konnte.

Als Umney dann die Kirschlorbeerblätter im März, July und November sammelte und damit in den Verhältnissen nach der Pharmacopoe das Kirschlorbeerwasser mittelst Dampfdestillation bereitete, fand er in 1000 Theilen des Wassers aus den Blättern

im März	1,26	Theile	Blausäure
„ July	1,08	„	„
„ November	0,64	„	„

woraus also folgt, dass die Blätter im Frühjahr das stärkste Wasser liefern.

2. Elektropositive Grundstoffe und alle ihre Verbindungen.

Kalium. Kalium.

Cyanetum ferrico-Kalicum. Bekanntlich erfolgt die Verwandlung des Kaliumeisencyanürs $=FeCy+2KCy+3HO$ in *Kaliumeisencyanid* $=FeCy^3+3KCy$ ganz einfach, wenn man nach

$$2(FeCy+2KCy+3HO) = \begin{cases} K \\ 3HO \\ FeCy^3+3KCy \end{cases}$$

aus 2 Atomen des Kaliumeisencyanürs 1 Atom Kalium wegnimmt und zwar durch Einleiten von Chlorgas in die Lösung desselben, wodurch sich das Kalium in KCl verwandelt. Da aber diese Bereitungsweise viel Unangenehmes in Gefolge hat, namentlich auch durch eine nicht zu vermeidende weitere Einwirkung des Chlors auf bereits erzeugtes Kaliumeisencyanid viel Chlorcyangas entwickelt wird und andere eine reine Krystallisation verhindernde Producte entstehen, so hat Reichardt (Chemisches Centralblatt 1869 S. 962) versucht, das Chlor durch Brom zu ersetzen, und gefunden, dass Brom dieselbe Verwandlung weit leichter, rascher und angenehmer bewirkt, natürlich mit Bildung von Bromkalium.

Man löst das Kaliumeisencyanür in Wasser und setzt das Brom unter Umschütteln tropfenweise und so zu, dass es sich gleich in der Flüssigkeit verbreitet und stellenweise in derselben nicht ähnliche secundäre Producte erzeugt, wie Chlor. Wenn die Flüssigkeit dann mit Eisenchlorid sich nur noch grün oder braun färbt,

muss das Zusetzen des Broms unterbrochen werden, und ein etwaiger Ueberschuss an Brom scheidet sich leicht unter der Flüssigkeit ab, von dem nun aber diese sofort abgeschieden werden muss, um sie zum Krystallisiren zu verdunsten.

Zweckmässig ist es, die theoretische Menge von Brom mittelst einer Pipette ins Innere der Lösung von Kaliumeisencyanür zu bringen, aber nicht auf einmal oder in grösseren Portionen, weil sonst die Reaction zu stürmisch und mit secundären Producten begleitet ist. Auf 50 Gewichtstheile Kaliumeisencyanür gebraucht man nach der Berechnung nur 9,5 Gewichtstheile Brom.

Da die ganze Verwandlung bis zum Krystallisiren nur wenige Minuten Zeit in Anspruch nimmt, und da das Brom gegenwärtig sehr billig zu Gebote steht, so erscheint Reichardt's Verfahren als eine wichtige Verbesserung.

Kalium sulphuratum. Nach Béchamp (Compt. rend. LXVII, 825) löst sich das einfach *Schwefelkalium* = KS in Wasser wohl unverändert auf, aber beim starken Verdünnen der Lösung kommt ein Punkt, bei welchem es sich mit 1 Atom Wasser umsetzt in Kali und in Schwefelwasserstoff, und kann man den Moment dieser Umsetzung mit Nitroprussidnatrium erkennen.

Beim Schwefelbarium war eine analoge Umsetzung schon lange bekannt und Béchamp hat sie nun bei allen Sulfureten der Alkali- und Erdmetalle gefunden.

Man sollte daher wohl vermuthen, dass sie auch mit der officinellen Schwefelleber, welche dreifach Schwefelkalium $= KS^3$ enthält, bei ihrer Anwendung zu Bädern stattfindet, wiewohl in der Art, dass hier bei der Umsetzung nicht direct ḢS, sondern $ḢS^3$ auftritt, der sich in Berührung mit dem vielen Wasser sogleich spaltet in ḢS und in 2 Atome Schwefel, der sich weiss abscheidet, in welchem Falle mithin die milchige Trübung, welche Jeder bei der Bereitung von Bädern beobachtet haben wird, und die man gewöhnlich von dem Einfluss der Bestandtheile des Wassers auf die Schwefelleber ableitet, wenigstens theilweise auch von dem auf jene Weise zur Abscheidung kommenden Schwefel abhängig ist.

Jodetum Kalicum. Wie das *Jodkalium* sowohl für sich als auch in Lösung eine gelbliche Farbe annimmt, und dass diese Färbung unter Aufnahme von Sauerstoff von einer gleichzeitigen Bildung von freiem Kali und Kaliumbijodid abhängt, ist längst bekannt. Aber Loew (Zeitschrift für Chemie N. F. V, 625) hat nun sowohl den Einfluss, welchen Sonnenlicht dabei ausübt, als auch die Grenze, bis zu welcher jene Veränderung in dem Jodkalium sich erstreckt, genauer untersucht. Er schloss eine concentrirte Lösung von Jodkalium in mehrere Glasröhren hermetisch so ein, dass in einigen Röhren keine Spur von sauerstoffhaltiger Luft verblieb und in den anderen die Luft zu 1/2 bis 1/4 des inneren Raums mit eingeschlossen wurde, und setzte alle diese Röhren dem directen Sonnenlichte aus:

Die Lösungen in den Röhren ohne Luft resp. Sauerstoff waren selbst nach 4 Monaten noch farblos und übt demnach Sonnenlicht allein auf das Jodkalium keinen Einfluss aus.

Die Lösungen in den Luft resp. Sauerstoff enthaltenden Röhren dagegen färbten sich in Zeit von 8 bis 10 Tagen gelblich und darüber hinaus selbst nach 3 Monaten nicht mehr stärker, woraus folgt, dass der Sauerstoff der Luft sich mit dem Jodkalium in freies Kali und gelb färbendes Kaliumbijodid umsetzt, dass Sonnenlicht diese Umsetzung fördert, dass aber die Ausscheidung von Jod dadurch begrenzt wird, dass das auch bei überschüssigem Sauerstoff sich noch weiter ausscheidende Jod mit dem entstehenden Kalihydrat wieder in Jodkalium und in jodsaures Kali übergeht. (Eine weiter vordringende Ausscheidung von Jod findet übrigens statt, wenn Jodkalium für sich oder in Lösung der Luft ausgesetzt wird, weil nun die Kohlensäure der Luft durch ihre Verbindung mit dem Kali die Wirkung desselben auf das Jod abschwächt, und daher sieht man die Lösungen von Jodkalium in Berührung mit der Luft schliesslich sich ganz braun färben).

Loew weist auch noch darauf hin, dass in Folge seiner obigen Erfahrungen die bekannte Ozonreaction mit Jodkalium-Stärkekleister nur dann entscheidend sein könne, wenn man dabei das directe Sonnenlicht ausschliesse.

Ueber die Entstehung der beiden bekannten äusserlich verschieden aussehenden und an der Luft ungleich beständigen Formen, in welchen das Jodkalium aufzutreten fähig ist, gibt Mierzinsky (Zeitschrift des Oester. Apothekervereins VII, 351) nach seinen Erfahrungen an, dass man die *glasklaren* Krystalle desselben stets bekomme, wenn die Lösung entweder völlig neutral sey oder viel kaustisches oder kohlensaures Kali enthalte, die milchweissen härteren und luftbeständigeren Krystalle dagegen nur dann, wenn in der Lösung nur eine sehr geringe Menge von überschüssigem Kali vorhanden wäre (in diesem Falle aber auch wohl nur dann gross und schön, wenn man eine grössere Menge der Lösung [in ähnlicher Art, wie beim Kochsalz in Salzsiedereien] so abrauchen lässt, dass sich die Krystalle in der Wärme während des Verdunstens bilden müssen).

Dann glaubt Mierzinsky in dem Chlorbarium oder salpetersauren Baryt ein Reagens erkannt zu haben, um höchst geringe Mengen von freiem Kali in dem Jodkalium zu entdecken. Man soll dadurch eine weisse Trübung erhalten, die sich in zugesetzter Salpetersäure wieder auflöst, die aber, wenn sie sich nicht wieder darin lösen sollte, einen Gehalt an schwefelsaurem Kali ausweisen würde (ist das überschüssige Kali darin mit Kohlensäure verbunden, so mag die Probe unter allen Umständen genügen, ist es dagegen ätzend vorhanden, so dürfte die Lösung dazu doch wohl so concentrirt angewandt werden müssen, dass der aus den Barytsalzen durch das Kali abgeschiedene kaustische Baryt von dem Flüssigkeitswasser nicht aufgelöst erhalten bleiben kann, Ref.).

Müller (Archiv der Pharmac. CXC, 27) hat wiederholt die Beobachtung gemacht, dass eine Lösung von Jodkalium farblos blieb, aber nach dem Filtriren bald eine rothe Farbe annahm. Er untersuchte daher das Filtrirpapier, fand darin einen nicht unbedeutenden Gehalt an Eisen und Mangan und glaubt, dass diese Metalle aus dem Papier von dem Jodkalium aufgenommen worden seyen und dass namentlich das Mangan die rothe Farbe bedinge.

Bijodetum kalicum. Durch die Angaben von Baudrimont (Jahresb. für 1861 S. 116) war es sehr fraglich geworden, ob das früher angenommene KJ^2 wirklich als eine chemische Verbindung oder nur als eine einfache Lösung von Jod in gewöhnlichem Jodkalium angesehen werden müsse. Jörgensen (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin II, 464) glaubt nun annehmen zu können, dass beide Ansichten unter verschiedenen Umständen zutreffen könnten. In der braunen Lösung, welche man bekanntlich durch Lösen von 1 Aequivalent Jod in 1 Atom Jodkalium erhält, liegt seiner Ansicht nach nur eine einfache Lösung vor, bewirkt man aber die Lösung beider (anstatt mit Wasser) mit Alkohol, so soll in der Lösung ein wahres Kaliumbijodid $= KJ^2$ vorhanden seyn, und er folgert diese Erklärung aus seiner Erfahrung, dass eine Lösung von Jodkalium in Alkohol aus einer Lösung von Kupferjodür $= CuJ$ in alkoholischer Jodlösung nur wieder das Kupferjodür ausfällt.

Dieser Beweis, welcher voraussetzt, dass sich Kupferjodid hätte ausscheiden müssen, wenn das zur Lösung des Kupferjodürs angewandte Jod nicht chemisch von dem Jodkalium zu KJ^2 gebunden würde, scheint mir noch nicht den Schluss zu rechtfertigen, indem das Kupfer wohl eine starke Verwandtschaft zum Jod hat, um damit ein Jodür zu erzeugen, zur chemischen Aufnahme von noch einmal so viel Jod zur Bildung eines Jodids aber eine so schwache Neigung zeigt, dass es noch zweifelhaft geblieben ist, ob ein Kupferjodid in freiem Zustande überhaupt existiren kann. Denn versetzt man z. B. eine Lösung von einem Kupferoxydsalz mit der Lösung von Jodkalium, so schlägt sich ein Gemisch von Kupferjodür und freiem Jod, aber nicht Kupferjodid nieder. — Uebrigens hat Jörgensen auch noch andere Belege für seine Annahme gefunden, aber noch nicht mitgetheilt.

Brometum kalicum. Um das *Bromkalium* von einem gewöhnlichen Gehalt an Jodkalium, welches dem ersteren einen von Patienten, die vorher das reine Bromkalium gekostet haben, leicht erkannten wiedrigen Geschmack ertheilt, zu befreien, empfehlen Bobierre & Herbelin (Journ. de Pharm. et de Ch. 4. Ser. X, 166) das Bromkalium in Wasser zu lösen, die Lösung mit Brom zu versetzen, zur Trockne zu verdunsten, um einen etwaigen Ueberschuss an Brom und das dadurch freigemachte Jod zu verflüchtigen, und dann aus Wasser wieder regelmässig krystallisiren zu lassen. Die Reinigung ist als vollendet anzusehen, wenn Brom daraus kein Jod mehr ausscheidet. — Diese Reinigung gründet

sich offenbar auf die im vorigen Jahresberichte S. 207—208 mitgetheilten Reactionen.

Kali nitricum. Ein in einem Kaufladen ausgestellter gelb gefärbter *Salpeter* veranlasste Rattinger (Der Apotheker IX, 227) denselben zu prüfen, wobei er fand, dass das Salz nur ein durch chromsaures Natron gelbgefärbtes und viel Chlornatrium enthaltendes Natron nitricum war. Sachverständige werden natürlich einen solchen Salpeter nicht kaufen, aber Rattinger macht mit Recht darauf aufmerksam, dass man zum Einpöckeln von Fleisch etc. auch in den Haushaltungen den Salpeter verwende und diesen häufig von Kaufleuten zu entnehmen pflege, was schon wegen der Giftigkeit der Chromsäure alle Beachtung verdiene. — Hat denn Herr Rattinger nicht gleich Anzeige bei der betreffenden Polizei davon gemacht?

Offenbar war dieser vermeintliche Salpeter bei der Bereitung von chromsauren Salzen als Nebenproduct zu verwerthen gesucht werden.

Kali hyperchlorinicum. Das *überchlorsaure Kali* $=KO+ClO^7$ ist von Rabuteau (Buchn. N. Repert. XVIII, 43) mit Erfolg gegen intermittirende Fieber angewandt worden, und fordert derselbe, dass dasselbe für diese Anwendung völlig rein und namentlich frei von chlorsaurem Kali sey, woraus man es bekanntlich bereitet, von dessen dabei nicht verwandelten Resten es eben so schwierig, wie von Chlorkalium leicht zu reinigen ist, und hat daher Rabuteau auch ein Verfahren ermittelt und angegeben, nach welchem man das chlorsaure Kali darin leicht zersetzen und fortschaffen kann. Man soll nämlich das in bekannter Weise durch Schmelzen aus chlorsaurem Kali erzeugte und durch Wasser von dem dabei gebildeten Chlorkalium und von einem Theil des nicht zersetzten chlorsauren Kali's befreite überchlorsaure Kali mit Salzsäure, die mit gleich vielem Wasser verdünnt worden ist, übergiessen und damit erhitzen, bis sich kein gelbes Gas mehr entwickelt und bis die über dem Salz stehende Flüssigkeit nach einem Zusatz von schwefliger Säure auf Indigo nicht mehr entfärbend wirkt. Dann wird diese Flüssigkeit abgegossen und das Salz so lange mit warmem Wasser ausgewaschen, bis dieses Wasser nicht mehr durch salpetersaures Silber auf Chlorkalium reagirt. Das Verfahren hat wohl einen Verlust an Salz in Gefolge, liefert aber ein völlig reines Salz.

Kali hypermanganicum. Für die Bereitung des *übermangansauren Kali's* hat Werner (Pharm. Zeitschrift für Russland VII, 810) ein Verfahren angegeben, durch dessen Befolgung die Apotheker sich angeblich eben so leicht wie practisch von den schlecht beschaffenen Präparaten des Handels emancipiren können sollen. Ref. kann jedoch nur ernstlich rathen, die Bereitung danach niemals vorzunehmen, und würde ich seiner gar nicht gedenken, wenn nicht eine möglichst vollständige Nachweisung die Aufgabe dieses

Berichts wäre. Das Verfahren enthält nämlich nichts Neues als was eben so zweckwidrig wie überflüssig ist, wofür ich zur Rechtfertigung wenigstens einen Beleg hier geben will: Nachdem man nämlich aus der von der Chlorbereitung rückständigen Flüssigkeit kohlensaures Manganoxydul gefällt, dasselbe durch Erhitzen in Manganoxyd verwandelt und dieses dann mit Kalihydrat und chlorsaurem Kali vermischt hat, soll man dieses Gemisch mit kalk- und bleifreiem Glycerin (!) zum dicken Brei anreiben, diesen glühen etc. — Wozu, wird jeder denkende Chemiker fragen, soll man hier das der beabsichtigten Oxydation gerade entgegenwirkende reine Glycerin verschwenden? — Hager (Pharmac. Centralhalle X, 89 und 109) hat ein noch schärferes Urtheil darüber gefällt.

Die Redaction der erwähnten Zeitschrift hat auch bereits (am angef. O. VIII, 236) schon erklärt, dass sie in Folge der angeblich aus der Praxis entlehnten Artikel (s. auch „Ferro-Chinium citricum“) von Werner seit November vorigen Jahrs die Aufnahme neuer Artikel verweigert habe, weil deren Inhalt nicht immer mit der Wissenschaft und Praxis übereinstimme.

Kali carbonicum. Die frühere Angabe von v. Kobell (Kastner's Archiv VIII, 323), dass er in dem *kohlensauren Kali* sowohl aus gewöhnlicher Pottasche als auch aus Weinstein einen Gehalt an *Phosphorsäure* gefunden habe, ist von Vogel (Buchn. N. Repert. XVIII, 52) bei seinen Versuchen darüber völlig richtig befunden worden. Im gereinigten aus gewöhnlicher Pottasche dargestellten kohlensauren Kali fand er 0,2 und im kohlensauren Kali aus gereinigtem weissen Weinstein des Handels 0,12 bis 0,15 Procent Phosphorsäure. War jedoch der Weinstein durch Umkrystallisiren völlig rein dargestellt worden, so gab er ein von Phosphorsäure freies kohlensaures Kali. — Die Phosphorsäure muss demnach schon in der rohen Pottasche und in dem

Kali bitartaricum crudum natürlich enthalten seyn und aus beiden mehr oder weniger in die daraus bereiteten Kalisalze übergehen, was bei der Anwendung zu genauen Analysen nicht unberücksichtigt bleiben dürfte.

Kali bitartaricum crystallisatum. Nachdem der *Weinstein* und die *Weinsäure* bei Revisionen der Apotheken von Weimar und Sachsen häufig bleihaltig befunden und monirt worden waren, sind in diesen beiden Ländern specielle Verordnungen erlassen, welche die Apotheker für völlig bleifreie Weinsäure und weinsaure Salze verantwortlich machen, dieselben aber auch, wie Mirus (Hager's Pharmac. Centralhalle X, 427) nachweist, in grosse Verlegenheiten versetzen, indem es scheinen will, wie wenn gegenwärtig gar kein völlig bleifreier Weinstein aus dem Handel zu beziehen steht. Mirus hat z. B., um der Verordnung zu entsprechen, vier als bestimmt bleifrei geforderte und aus den anerkannt guten Quellen von Brückner, Lampe et C. in Leipzig, Trommsdorff in Erfurt und Jobst in Stuttgart erhaltene Weinsteinportionen unter-

sucht und in allen derselben Blei, wiewohl nur in höchst geringen Mengen, sowie auch in einigen davon etwas Eisen und weinsauren Kalk, aber kein Kupfer gefunden. Ebenso hat er auch, wie schon mehrseitig, in der Weinsäure einen Gehalt an Blei gefunden. In anderen Proben fand er den Gehalt an Blei etwas grösser, und ist er daher der Ansicht, dass gegenwärtig kein *völlig* bleifreier Weinstein zu Gebote stehe, jene Verordnung von Seiten der Apotheker also nicht streng inne gehalten werden könnte, und dass dazu nichts anderes übrig bleibe, als dass überall sämmtliche Apotheker jede bleihaltig gefundene Sendung von Weinstein den Lieferanten zur Disposition stellen möchten, um sie dadurch zur Erzielung eines bleifreien Weinsteins zu zwingen. Im Uebrigen ist Mirus der Meinung, dass für die Abfassung der Verordnung auch Sachverständige hätten zu Rathe gezogen werden sollen, um eine solche unausführbare Bestimmung zu verhindern und sie auf einen Gehalt an Blei zu beschränken, den man Spuren nenne und den man in einer Quantität von 15 Grammen Weinstein noch nicht sicher nachweisen könne, wie solches mit den oben erwähnten 4 Proben der Fall sey, um so mehr, da der Weinstein auch von Droguisten und Kaufleuten verkauft würde, bei denen er keiner Prüfung unterzogen werde. Mit einem solchen Weinstein würden dann auch die übrigen weinsauren Salze hinreichend frei von Blei erhalten werden können, vorausgesetzt, dass man Gefässe anwende, durch welche kein Blei hinzugebracht werde.

Um einen der Verordnung entsprechenden Weinstein durch Prüfung festzustellen, müssen nach Mirus wenigstens 100 Grammen davon auf folgende Weise untersucht und bleifrei gefunden werden:

Man löst die 100 Grammen in Wasser und der nöthigen Quantität Ammoniakliquor, leitet in die Lösung eine angemessene Menge von gewaschenem Schwefelwasserstoff und stellt die nun gelinde erwärmte Flüssigkeit verschlossen bei Seite. Die etwa vorhandenen Metalle (Blei, Kupfer und Eisen) scheiden sich dann langsam in schwarzen Flocken mit einander gemengt ab; sie werden abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoff-haltigem Wasser gewaschen, durch Salpetersäure (wenn nicht vom Filtrum abzubringen, mit dem Filtrum) oxydirt, die damit erzielte Lösung durch Verdunsten von überschüssiger Salpetersäure befreit, der Rückstand in Wasser aufgenommen und etwas Schwefelsäure zugefügt, worauf sich etwa vorhandenes Blei als weisses schwefelsaures Bleioxyd absetzt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird nun mit Ammoniak und Kaliumeisencyanür auf Kupfer geprüft und dieses, wenn sich dasselbe zeigt, durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, um endlich das Filtrat von dem Schwefelkupfer in bekannter Art auf Eisen zu prüfen.

Will man das Eisen nicht mit ausfällen, so löst man den Weinstein unter Zusatz von Salzsäure in Wasser und leitet gewaschenen Schwefelwasserstoff hinein; der nun entstehende Niederschlag kann dann nur Blei oder Kupfer oder beide zugleich betreffen, und das Filtrat davon nach dem Uebersättigen mit Am-

moniak durch Schwefelwasserstoff nur Schwefeleisen in schwarzen Flocken ausscheiden.

Unter den *Weinstein-Krystallen*, wie sie aus Droguen-Handlungen in die Apotheken kommen, hat Arnoldi (Pharmac. Zeitschrift für Russland VIII, 235) immer einen Theil Gries (soll wohl Grus heissen) gefunden, den er am vortheilhaftesten zur Bereitung von

Natro-Kali tartaricum anzuwenden empfiehlt, und zwar in bekannter Weise, nur mit der Abänderung, dass man aus der Mutterlauge, wenn dieselbe nach mehreren Krystallisationen anfängt sehr gefärbt zu werden, durch Salzsäure regenerirten Weinstein ausfällt, und diesen nach dem Abspülen und Trocknen zu einer neuen Bereitung mit anwendet.

Tartarus boraxatus. Ueber die Existenz und Natur der sogenannten *Borweinsäure* für sich und über die Rolle derselben sowohl in dem *Borax-Weinstein* als auch in dem *Borsäure-Weinstein* hat Duve eine auf zahlreiche Versuche gegründete Abhandlung verfasst und diese als Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Doctorwürde in Leipzig verwandt, woraus sie von Wittstein in seine „Vierteljahresschrift XVIII, 321—359“ ausführlich aufgenommen worden ist. Aus dieser 38 Seiten langen interessanten Abhandlung kann ich jedoch hier nur den Zweck und die Resultate der darin niedergelegten zahlreichen Versuche im Allgemeinen vorführen, so dass die Einzelheiten darüber der Nachlese in derselben überlassen bleiben müssen.

Diese Arbeit schliesst sich unmittelbar an die schöne Erforschung von Krug (Jahresb. für 1848 S. 88), deren Erfolge bekanntlich zuerst eine so klare Einsicht in die Natur der erwähnten Präparate gewährte, wie sie von Krug's Vorgängern (Dulk, Soubeiran, Capitaine, Duflos und Rose) nicht erreicht worden war, und welche, wenn sie auch bald nachher von Wackenroder (Jahresb. für 1849 S. 99) als unrichtig darzustellen versucht wurde, doch gleich darauf durch Wittstein (Jahresb. für 1850 S. 83) eine völlige Bestätigung und Vervollständigung erfuhr, und Duve's Streben ging nun darauf aus, die dabei aufgestellten, ganz eigenthümlich erscheinenden Ansichten noch einmal zeitgemäss auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Der Einfachheit und Deutlichkeit wegen lasse ich hier zunächst die Bereitungsweise der beiden oben genannten Weinstein-Präparate kurz folgen:

Der *Borax-Weinstein* wird durch Auflösen von 1 Theil Borax und 3 oder nach den neueren Pharmacopoeen nur 2 Theilen Weinstein und Verdunsten der Lösung bis zur Trockne bereitet.

Der *Borsäure-Weinstein* dagegen soll nach dem Franz. Codex auf die Weise hergestellt werden, dass man 1 Theil Borsäure und 4 Theile Weinstein in 250 Theilen Wasser löst und die Lösung zur Trockne verdunstet.

Der Borax-Weinstein betrifft das ursprüngliche und in deutschen Ländern noch allgemein gebräuchliche Präparat, ist aber in

Frankreich bereits allgemein durch den Borsäure-Weinstein verdrängt worden, namentlich weil der erstere höchst zerfliesslich ist und sich daher nicht zu Pulvermischungen eignet, während der letztere sich wohl schon in 2 Theilen Wasser löst, aber an der Luft nicht zerfliesst.

Beide Präparate sind nun bekanntlich völlig amorphe, in Wasser sehr leicht lösliche, in Lösung sauer reagirende und sich von den dazu verwandten Materialien überhaupt so wesentlich abweichend verhaltende Salzmassen, dass sie nicht bloss eine gewöhnliche einfache Umsetzung der Bestandtheile in den dazu angewandten Substanzen, sondern offenbar auch noch eine, insbesondere durch die beim Verdunsten bis zur Trockne am Ende nöthige starke Hitze herbeigeführte, tiefer eingreifende Veränderung derselben bekunden, wie schon aus den Beobachtungen hervorgeht, dass der Borsäure-Weinstein, namentlich wenn man ihn in Wasser löst und die Lösung ruhig stellt, allmälig gewöhnlichen Weinstein regenerirt und absetzt, und dass dasselbe auch bei dem Borax-Weinstein stattfindet, wenn er mit mehr als mit 2 Theilen Weinstein auf 1 Theil Borax bereitet worden ist.

Krug und Wittstein hatten Grund zu der Annahme, dass bei der Bereitung beider Präparate die im Weinstein mit Kali verbundene Weinsäure durch den Einfluss der Wärme etc. in die von Laurent & Gerhardt (Jahresb. für 1849 S. 132) aufgestellte zerfliessliche und mit Kali nur leicht lösliche und selbst zerfliessliche Salze bildende *Metaweinsäure* oder *Isoweinsäure* übergehe, dass diese ferner mit der Borsäure eine eigenthümliche Doppelsäure, die sie *Borweinsäure* nannten, erzeuge und dass je nach den Verhältnissen, welche verschiedene Vorschriften sehr ungleich fordern, beide Säuren ganz darin aufgingen oder einerseits Borsäure oder anderseits Weinsäure übrig bleibe, die erstere ganz unverändert und die letztere als saures metaweinsaures oder isoweinsaures Kali, und endlich dass die Borweinsäure sich nicht isolirt aus beiden Säuren hervorbringen lasse, sondern nur unter dem Einfluss von Kali oder Natron oder mit beiden zugleich, um damit zu Salzen zusammenzutreten.

Dieser Borweinsäure legten sie die Formel $\dddot{B}+C^4H^4O^5$ (kürzer $=\dddot{B}\bar{T}$) bei, wonach sie also aus je 1 Atom von beiden Säuren zusammengesetzt erschien.

Die Bildung von 2 Atomen dieser Doppelsäure würde also gerade auf erfolgen, wenn man 2 Atome oder 1 Theil Borsäure $=\dddot{B}\dot{H}^3$ mit 1 Atom oder 1,52 Theilen Weinstein $=\dot{K}\bar{T}+\dot{H}\bar{T}$ in Wasser lösen und zur Trockne verdunsten wollte, und unter Abgabe des Krystallwassers aus beiden Ingredienzien müsste sich dann ein der Formel $\dot{K}+2\dddot{B}\bar{T}$ entsprechendes saures Salz erzeugen. Jede relativ grössere Menge von Borsäure würde nur unverändert bleiben und sich aus einer concentrirten warmen Lösung beim Erkalten frei wieder abscheiden, während anderseits eine relativ grössere Menge von Weinstein, wie ihn Vorschriften selbst bis zu 7 Theilen

auf 1 Theil Borsäure vergrössert haben, sich in saures metaweinsaures oder isoweinsaures Kali verwandeln müsste, von dem dann, wie **Krug** und **Wittstein** annehmen, nur 1 Atom mit dem sauren borweinsauren Kali ein Doppelsalz $=(\dot{K}+2\dddot{B}\bar{T})+\dot{K}\bar{T}^2$ hervorbringe, eine darüber hinausgehende Menge aber mechanisch beigemengt bleibe und durch seine Regeneration in einer Lösung die oben erwähnte allmälige Ausscheidung von regenerirtem Weinstein erklären würde. Zu jenem Doppelsalze würde, wie leicht einzusehen, allemal 1 Theil Borsäure 3 Theile Weinstein verlangen, und wenn demnach z. B. der Franz. Codex 4 Theile Weinstein verschreibt, so müsste das Präparat 1 Theil davon in Gestalt von saurem meta- oder isoweinsauren Kali mechanisch beigemengt enthalten etc.

Bei dem Borax-Weinstein würde der Sachverhalt ganz analog seyn müssen, und die einfachste Reaction fände demnach statt, wenn man gleiche Atome Borax $=\dot{Na}\dddot{B}^2+10\dot{H}=2384{,}74$ und Weinstein $=\dot{K}\bar{T}+\dot{H}\bar{T}=2352{,}22$, mithin ungefähr gleiche Gewichtstheile von beiden Salzen auflösen und verdunsten wollte, und das unter Abgabe des Krystallwassers aus beiden Salzen entstehende Product könnte nur ein neutrales Doppelsalz $=\dot{Na}\dddot{B}\bar{T}+\dot{K}\dddot{B}\bar{T}$ seyn. Jede darüber hinausgehende Menge von Borax würde mechanisch beigemengt bleiben, während anderseits eine relativ grössere Menge von Weinstein in saures meta- oder isoweinsaures Kali übergehen müsste, von dem sich dann nach **Krug** und **Wittstein** noch 1 Atom mit jenem neutralen Doppelsalze zu $2\dot{K}\bar{T}+(\dot{Na}+2\dddot{B}\bar{T})$ umsetzen, jede grössere Menge aber mechanisch beigemengt bleiben soll, welche durch ihre Regeneration in einer Lösung die oben erwähnte allmälige Abscheidung von Weinstein erklärt, wie solches namentlich bei dem nach der ursprünglichen Vorschrift aus 1 Theil Borax und 3 Theilen bereiteten Tartarus boraxatus der Fall ist. Für das aus 2 At. weinsaurem Kali und 1 At. saurem borweinsauren Natron $=2\dot{K}\bar{T}+(\dot{Na}+2\dddot{B}\bar{T})$ bestehende Präparat würde 1 Theil Borax genau 1,973 Theile Weinstein erfordern, dieses Salz mithin nach Vorschrift der Preussischen Pharmacopoe, welche auf 1 Theil Borax 2 Theile Weinstein fordert, ziemlich genau erreicht werden, nicht so genau von der Hannover'schen Pharmacopoe, welche auf 5 Theile Borax 11 Theile Weinstein verlangt und noch weniger von der Pharmacopoea Germaniae, welche auf 1 Theil Borax $2^1/_2$ Theil Weinstein vorschreibt. Inzwischen könnte das von **Krug** & **Wittstein** angenommene Doppelsalz auch eben so gut und wohl noch wahrscheinlicher ein der Formel $\dot{K}\dddot{B}\bar{T}+\dot{Na}\dddot{B}\bar{T}+\dot{K}\bar{T}^2$ entsprechendes Tripelsalz seyn.

Duve citirt daneben ausser Anderer Ansichten auch die von **Duflos** über die Natur des aus 1 Atom Borax und 3 Atomen Weinstein (1 : 296 oder nahe 1 : 3) bereiteten Tartarus boraxatus, zufolge welcher dieses Salz eine der Formel $\dot{K}\dot{Na}\bar{T}^2+2\dot{K}\dddot{B}\bar{T}^2$ entsprechende Zusammensetzung haben und die Borsäure darin die

Rolle einer Basis spielen soll, und glaubt Duve annehmen zu können, dass weder sie als genügend widerlegt noch die von Krug und Wittstein als völlig erwiesen angesehen werden könne, und durch die zahlreichen zur Entscheidung dieser Fragen nun angestellten Versuche und Analysen hat es sich unerwartet genug herausgestellt, dass alle bisherigen theoretischen Ansichten über diese Präparate nicht richtig sind, sondern nach den folgenden Ergebnissen berichtigt werden müssen:

1. Die Annahme von Duflos, dass die Borsäure die Rolle einer Basis spielen könne, ist in keiner Weise zulässig, und muss daher auch die Ansicht desselben über die Natur dieser Präparate als völlig irrig angesehen werden.

2. Die Borsäure kann sich mit der Weinsäure, wie auch schon Krug und Wittstein nachgewiesen haben, nicht direct zu der Doppelsäure $=\ddot{B}\bar{T}$ vereinigen, und eine so zusammengesetzte Säure existirt überall nicht. Dagegen verwandelt sich die Weinsäure durch den Einfluss der Borsäure schon weit unter der Temperatur in Isoweinsäure, als bei welcher sie für sich allein darin übergeht, und vereinigt sich auch diese Isoweinsäure nicht mit der Borsäure zu einer Doppelsäure, die wir Borweinsäure nennen könnten.

3. Dagegen existiren zwei wahre Borweinsäuren, und entstehen dieselben aus 1 Doppelatom Weinsäure $=C^8H^8O^{10}$ dadurch, dass daraus 1 oder 2 Atome Wasser austreten und durch 1 oder 2 Atome Borsäure substituirt werden, aber nur unter dem Einfluss von vorhandenen Alkalien, mit denen sie sich in dem Maasse ihrer Erzeugung vereinigen und dann davon nicht isolirt werden können. Duve hat sie Monoborweinsäure und Diborweinsäure genannt. Die

Monoborweinsäure ist $=C^8H^6O^9+BO^3$ und sie entsteht, wenn Borsäure auf *saure* weinsaure Alkalien einwirkt. Dieselbe kann sowohl saure als auch neutrale Salze bilden. Und die

Diborweinsäure $=C^8H^4O^8+2BO^3$ entsteht dagegen nur bei der Einwirkung der Borsäure auf *neutrale* weinsaure Alkalien, z. B. auf Kali tartaricum, weil sie nur neutrale Salze zu bilden vermag, daher sie auch mit den oben erwähnten officinellen Salzen nichts zu thun hat.

Beide Borweinsäuren besitzen in hohem Grade die Eigenschaft mit Alkalien leichtlösliche Salze zu erzeugen, mit alkalischen Erden dagegen bilden sie schwer- oder unlösliche Verbindungen, und mit den Oxyden der schweren Metalle scheinen sie sich gar nicht vereinigen zu können.

Wenden wir diese Ergebnisse nun auf die beiden officinellen Bor-Weinsteine an, so ist der

Borsäureweinstein saures monoborweinsaures Kali $=\dot{K}+C^8H^6O^9, \dot{B}O^3+\dot{H}$, wenn er aus 1 Atom (= 1 Gewichtstheil) Borsäure und 1 Atom (= 3 Gewichtstheilen) Weinstein bereitet wird. Jede relativ grössere Menge von der Borsäure würde unverändert, und jede relativ grössere Quantität von Weinstein dagegen durch den

Einfluss der Wärme etc. in saures isoweinsaures Kali verwandelt der geschlossenen Verbindung mechanisch beigemengt bleiben, und das letztere die in Lösung allmälig erfolgende Abscheidung von regenerirtem Weinstein aus einer Lösung begründen. Und der

Borax-Weinstein ein Doppelsalz von monoborweinsaurem Kali-Natron und saurem monoborweinsaurem Kali $=(\dot{K}\dot{N}a+C^8H^6O^9, BO^3)$ $+(\dot{K}\dot{H}+C^8H^6O^9, BO^3)$, wenn er aus 1 Atom Borax (=1 Theil) und 2 Atome Weinstein (=2 Theile) bereitet würde. Eine relativ grössere Menge von Borax würde unverändert, eine grössere Quantität Weinstein davon durch die Hitze etc. in saures isoweinsaures Kali verwandelt der geschlossenen Verbindung mechanisch beigemengt bleiben, und das letztere die in Lösung allmälig erfolgende Abscheidung von regenerirtem Weinstein begründen.

Beiden chemisch abgeschlossenen Verbindungen gibt Duve übrigens die folgenden Substitutionsformeln:

Borsäure-Weinstein	Borax-Weinstein
$\left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C^8H^6O^9\\BO^3\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}KO\\NaO\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C^8H^6O^9\\BO^3\end{matrix} + \left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C^8H^6O^9\\BO^3\end{matrix}$

Die im Vorhergehenden S. 234 angegebene Vorschrift zur Bereitung des Borsäure-Weinsteins im Franz. Codex ist nach Pedro de la Calle (Journ. de Pharm. et de la Ch. 4. Ser. X, 120) unzweckmässig, weil sie zu wenig Wasser angibt, um Borsäure und Weinstein während der ganzen Operation in Lösung zu halten und weil daher das Präparat nicht völlig in Wasser löslich erhalten wird. Auch kann dasselbe nur Kalk enthalten, in Folge dessen etc. es bei +200 bis 220° schmilzt, darauf langsam undurchsichtig wird und sich dann nicht mehr in Wasser löst.

Will man einen reinen und alle wünschenswerthen Eigenschaften besitzenden Borsäure-Weinstein (Crème de tartre soluble) erhalten, so muss man nach P. de la Calle 100 Theile krystallisirtes *Kali bicarbonicum* in 60 Theilen warmem Wasser lösen, der Lösung 75 Theile Weinsäure zufügen, in der nun neutralen Flüssigkeit 50 Theile Borsäure und schliesslich noch 75 Theile Weinsäure lösen, die Lösung, wenn nöthig, filtriren und verdunsten. Man erhält so ein ungefärbtes und durchsichtiges Präparat, welches bei +200 bis 220° schmilzt, aber nicht undurchsichtig und auch nicht unlöslich wird.

Natrium. Natrium.

Nitroprussidum natricum. Durch eine Reihe von sehr schönen Versuchen hat es Städeler (Annal. der Chem. und Pharm. CLI, 1—25) nun wohl ausser allen Zweifel gesetzt, dass das *Nitroprussidnatrium* nach der schon von Gerhardt berechneten Formel $=\text{Fe}Cy^3+NO^2+2NaCy$ zusammengesetzt ist, daher das Nitroprussidkalium mit $\text{Fe}Cy^3+NO^2+2KCy$, die Nitroprussidwasserstoffsäure mit $\text{Fe}Cy^3+NO^2+2HCy$ etc. ausgedrückt werden müssen, und dass die von Hodow (Jahresb. für 1867 S. 225) und von

Weith (Jahresb. für 1868 S. 212) dafür aufgestellten Formeln nicht richtig seyn können. Bei den darüber angestellten Reactionen und Versuchen ist Städeler dann auch zu einer neuen Bildungs- und Bereitungsweise geführt worden, welche alle bisherigen Methoden gewiss in jeder Beziehung übertrifft.

Bekanntlich entsteht in einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul oder von Eisenchlorür durch Cyankalium kein weisser, wie häufig angegeben, sondern ein *orangefarbiger* Niederschlag, dessen chemische Natur wegen seiner raschen Veränderung durch den Sauerstoff der Luft noch immer unsicher bekannt geblieben war, wiewohl ihn Fresenius für ein durch Cyankalium verunreinigtes Eisencyanür erklären zu können glaubte. Jetzt hat ihn nun Städeler aus schwefelsaurem Eisenoxydul mit Cyankalium dargestellt und durch genaue Versuche nachgewiesen, dass er nach der Gleichung

$$\left.\begin{array}{r}4FeO+SO^3\\5KCy\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}4KO+SO^3\\KCy+4FeCy\end{array}\right.$$

entsteht und folglich nach der Formel $KCy+4FeCy$ zusammengesetzt ist. Dass er diese Zusammensetzung besitzt, folgt schon aus seinem Verhalten gegen Alkalien, indem er sich z. B. mit Kali nach der Gleichung

$$\left.\begin{array}{r}3(KCy+4FeCy)\\7KO+HO\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}5(FeCy+2KCy)\\7FeO+HO\end{array}\right.$$

unter Abscheidung von Eisenoxydulhydrat in Kaliumeisencyanür verwandelt. Dieses orangefarbige Kaliumeisencyanür ist nun das Ausgangsmaterial für die neue Methode der Darstellung von Nitroprussiden. Hat man es hergestellt und erhitzt man es mit einer Lösung von salpetrigsaurem Kali, so erfolgt nach der Gleichung

$$\left.\begin{array}{r}KCy+4FeCy\\KO+NO^3\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}FeCy^3+NO^2+2KCy\\2FeO\end{array}\right.$$

eine einfache Umsetzung zu Eisenoxydul, was sich abscheidet, und zu Nitroprussidkalium, was sich auflöst, und es ist klar, dass, wenn man salpetrigsaures Natron, anstatt des Kalisalzes, dazu verwendet, unter Abscheidung von FeO Nitroprussidnatrium erhalten wird. 1 Theil salpetrigsaures Kali kann 1,4 und 1 Theil salpetrigsaures Natron 1,7 Theile des orangefarbigen Kaliumeisensyanids in der angegebenen Art verwandeln.

Inzwischen verläuft jene Umsetzung nicht so glatt, wie vorgestellt, indem sich secundäre Reactionen daran reihen, welche darin bestehen, dass sowohl das salpetrigsaure Alkali als auch, und zwar noch viel mehr, das bereits erzeugte Nitroprussidkalium oder Natrium auf das Eisenoxydul kräftig oxydirend wirken, in Folge dessen das Eisen nicht als Oxydul, sondern als Eisenoxyd abgeschieden und auch Ammoniak dabei entwickelt wird. Die Reaction des salpetrigsauren Kali's oder Natron's auf das Eisenoxydul ist nach der folgenden Gleichung erklärbar:

$$\left.\begin{array}{r}18FeO\\1KO+NO^3\\4HO\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}NH^3\\KO+HO\\6FeO+6FeO^3\end{array}\right.$$

und was die oxydirende Wirkung des Nitroprussidkaliums auf Ei-

senoxydul anbetrifft, so hat sie durch Städeler noch keine völlige Erklärung erfahren, aber er führt darüber an, dass 1 Atom von dem Nitroprussid mehr als 2 Atome Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandeln könne, dass sich ferner, wenn man eine Lösung von Eisenvitriol mit dem Nitroprussid und so viel Kali versetze, als zur Abscheidung des Oxyduls aus dem Vitriol erforderlich, das Oxydul völlig in Oxyd verwandele, selbst wenn man auf 3,4 und mehr Atome Eisenvitriol auch nur 1 Atom von dem Nitroprussid anwende, dass sich dabei Kalium- oder Natriumeisencyanür, Ammoniak etc. erzeugen.

Aber darum bleibt, wenn man mit richtigen Atomverhältnissen operirt und nach der Umsetzung rasch abfiltrirt doch so viel Nitroprussidkalium oder Nitroprussidnatrium unverändert in der Flüssigkeit übrig, dass sie nach geeignetem Verdunsten noch reichlich und sogleich in den bekannten rothen Krystallen erhalten werden und, wie nach dem Vorhergehenden leicht einzusehen ist, so wird man eine noch grössere Ausbeute erzielen, wenn man das gefällte orangefarbige Kaliumeisencyanür $= KCy + 4FeCy$ sich erst an der Luft oxydiren und schwarzblau färben lässt, ehe man es mit dem salpetrigsauren Kali behandelt.

Wie schon lange bekannt, so können sowohl Nitroprussidnatrium als auch Nitroprussidkalium in trocknem Zustande unverändert aufbewahrt werden, während sie sich in Lösung selbst im Dunkeln, aber rascher im Sonnenlicht und beim Kochen zersetzen, namentlich wenn freies Alkali vorhanden ist, und den Einfluss des letzteren hat Städeler durch Versuche aufgeklärt: Versetzt man nämlich die Lösung von 1 Atom Nitroprussidnatrium mit 2 Atomen Natronhydrat, so verwandeln sie sich damit nach

$$\left.\begin{array}{r} FeCy^3 + NO^2 + 2NaCy \\ 2NaO + HO \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} 2HO \\ NaO + NO^3 \\ 2FeCy + 3NaCy \end{array}\right.$$

in Wasser, salpetrigsaures Natron und in ein Natriumeisencyanür von der Formel $2FeCy + 3NaCy$, und dieses letztere darauf, zumal rasch beim Erwärmen, wenn noch 1 Atom Natronhydrat vorhanden ist, nach

$$\left.\begin{array}{r} 3(2FeCy + 3NaCy) \\ NaO + HO \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} 5(FeCy + 2NaCy) \\ FeO + HO \end{array}\right.$$

gerade auf in gewöhnliches Natriumeisencyanür $= FeCy + 2NaCy$ und in sich abscheidendes Eisenoxydulhydrat, was aber durch das salpetrigsaure Natron oxydirt als Eisenoxydhydrat auftritt.

Städeler hat endlich die Verwandlung der Nitroprusside erforscht, welche sie erfahren, wenn man ihre Lösungen mit Cyankalium oder Cyannatrium und gleichzeitig mit Kali oder Natron versetzt und erwärmt; ohne Abscheidung von Eisenoxyd erzeugt z. B. Nitroprussidnatrium mit Cyankalium und Natronhydrat dann nach

$$\left.\begin{array}{r} FeCy^3 + NO^2 + 2NaCy \\ KCy \\ 2NaO + HO \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} KO + NO^3 \\ 2(FeCy + 2NaCy + HO) \end{array}\right.$$

salpetrigsaures Kali und Natriumeisencyanür, und es ist leicht ein-

zusehen, dass, wenn man Cyannatrium (anstatt des Cyankaliums) anwenden würde, sich salpetrigsaures Natron bilden müsste.

Die specielleren Nachweise, dass die von Hadow und Weith für die Nitroprusside aufgestellten Formeln nicht richtig seyn können, müssen in der Abhandlung nachgelesen werden.

Eine mit Schwefelwasserstoff imprägnirte Lösung von Nitroprussidnatrium in Wasser ist von Filhol (Zeitschrift für analytische Chemie VIII, 62) als ein vertreffliches Reagens erkannt worden, um eine

Alkalinität von Flüssigkeiten zu prüfen, indem das genannte Reagens mit allen freien Alkalien eine *blaue Farbe* hervorbringt, welche darauf beruht, dass der absorbirte Schwefelwasserstoff sich mit den Alkalien in Wasser und in Sulfurete umsetzt, auf welche letzteren dann das Nitroprussidnatrium seine bekannte Reaction ausübt. Diese blaue Reaction tritt auch ein, wenn die Alkalien in der Lösung mit Kohlensäure (sowohl zu Carbonaten als auch Bicarbonaten), Borsäure, Kieselsäure, selbst Phosphorsäure und überhaupt allen den Säuren verbunden sind, welche die Bildung eines Sulfurets nicht hindern können. Daraus folgt dann aber auch, dass in Mineralwassern, welche solche Salze enthalten und daneben Schwefelwasserstoff zu erkennen geben, dieser bis zu einem gewissen Grade in Gestalt von Sulfureten vorkommen muss und nicht seiner ganzen Quantität nach frei.

Natron sulphurosum. Für die Bereitung des *schwefligsauren Natrons* gibt Hager (Pharmac. Centralhalle X, 298) das folgende Verfahren an:

Man löst z. B. 100 Grammen krystallisirtes kohlensaures Natron in 250 bis 300 Grammen Wasser auf und leitet in die filtrirte Lösung das schwefligsaure Gas, welches in bekannter Weise aus einer Mischung von 12,5 Grammen Holzkohlenpulver und 100 Grammen Schwefelsäure beim Erhitzen entwickelt wird, bis die Flüssigkeit bleibend sauer reagirt und eine dünne Lösung von Bittersalz beim Erhitzen nicht mehr trübt. Dann vermischt man die Flüssigkeit mit etwas mehr als mit ihrem halben Volum 90procentigem Alkohol und lässt ruhig stehen. Das nun nach etwa $^1/_2$ Tag ausgeschiedene Salz wird abfiltrirt, auf Papier ausgebreitet ohne Wärme trocknen gelassen, bis es zu verwittern anfängt, und dann in kleine Gläser vertheilt gut verschlossen aufbewahrt.

Das Product ist nach der Formel $\dot{Na}\ddot{S}+7\dot{H}$ zusammengesetzt. Unter anderen Verhältnissen bindet das Salz mehr Krystallwasser und verwittert in Folge desselben sehr rasch.

Natron biboracicum. Ueber die Bereitung von *Borax* aus dem sogenannten Boronatrocalcit und Tinkalzit haben Reichardt (Jahresb. für 1858 S. 102) und Kletzinsky (das. für 1859 S. 35) ihre Erfahrungen mitgetheilt, und an dieselben schliesst jetzt Graeger (N. Jahrbuch der Pharmac. XXXI, 297) neue Ermittelungen über das noch mangelhaft bekannte Verhalten des borsauren Kalks

gegen Reagentien und über die darauf gegründete Darstellung von Borax aus den verschiedenen Sorten des Hydroborocalcits oder Boronatrocalcits (vrgl. S. 161).

Nach seinen Versuchen bedarf 1 Theil borsaurer Kalk zur Lösung von reinem Wasser 300 bis 329 bei +17°,5 und 237 bis 239 Theile bei +100°, und die Lösung wird durch *Ammoniak* nicht gefällt, durch *Kalilauge* nur schwach getrübt (wahrscheinlich wegen etwas Kohlensäure in dem Kali); durch *kohlensaures Ammoniak* reichlich gefällt und im Uebermaass wieder aufgelöst; durch *kohlensaures Kali* und *Natron* reichlich und permanent gefällt; durch *salpetersaures Quecksilberoxydul*, *salpetersaures Silberoxyd* und *Eisenchlorid* nicht getrübt; durch *schwefelsaures Kupferoxyd* grünlichblau gefällt; durch Alkohol selbst bei starker Verdünnung weiss getrübt und dann reichlich gefällt.

In einem Wasser, welches schwefelsaures Natron oder Chlornatrium und Chlorammonium enthält, löst sich der borsaure Kalk reichlicher und bis zur doppelten Menge auf. Die Lösung mit Hülfe des letzteren entwickelt beim Erhitzen Ammoniak unter Ausscheidung von borsaurem Kalk.

Säuren lösen den borsauren Kalk leicht und unter Abscheidung von Borsäure auf, vorausgesetzt, dass es an Wasser mangelt, worin sich die Borsäure lösen könnte. — Löst man 1 Atom borsauren Kalk $= \dot{C}a\ddot{B}^2$ in 1 Atom Salpetersäure auf, so scheidet die Lösung mit 1 Atom kohlensaurem Natron ohne Entwickelung von Kohlensäure reinen und borsäurefreien kohlensauren Kalk ab, nach dessen Abfiltriren das Filtrat mit noch 1 Atom kohlensaurem Natron versetzt beim Abdunsten zuerst zweifach borsaures (Borax) und darauf salpetersaures Natron auskrystallisiren lässt. Inzwischen bedingt dabei die Concentration der Lösung insofern eine Abänderung als die Zersetzung des borsauren Kalks bei verdünnten Lösungen eine vollständige, aber bei concentrirten Lösungen nur eine je nach der Concentration ungleiche partielle ist, woraus folgt, dass borsaurer Kalk in einer Lösung neben kohlensaurem Natron existiren und darin durch Fällung mit Alkohol nachgewiesen werden kann. In der Siedhitze wird jedoch immer eine grössere Menge von dem borsauren Kalk zersetzt wie in der Kälte. Dagegen wird der borsaure Kalk stets völlig zersetzt, wenn man auf 1 Atom desselben mehr als 1 Atom kohlensaures Kali oder Natron anwendet, selbst schon, wenn man von diesem 3 Atome zu 2 Atomen des borsauren Kalks setzt.

Die diese Verhältnisse würdigende Bereitung von Borax nach Graeger besteht nun in Folgendem:

Zunächst ermittelt man den Gehalt an borsaurem Kalk in dem vorliegenden Material dadurch, dass man eine abgewogene Menge davon in einer abgemessenen Menge von titrirter Salpetersäure löst, filtrirt, wenn nöthig, und den Ueberschuss an Salpetersäure durch gleichwerthiges Alkali (Ammoniak oder Aetznatron) zurückmisst. Allemal 1 CC. wirklich verbrauchter Salpetersäure entspricht 0,070 Grammen wasserfreier Borsäure. Auf allemal 100

Gewichtstheile eines borsauren Kalks, dessen Borsäuregehalt zu 32 Procent ermittelt ist, verwendet man, wenn die Operation in *verdünnter* Lösung geschehen soll, 24,21 Gewichtstheile wasserfreies (oder 65,31 Theile mit $10\dot{H}$ krystallisirtes) kohlensaures Natron oder circa 27 Gewichtstheile einer 90procentigen Soda, dagegen, wenn man in *concentrirter* Lösung operiren will, 36 Gewichtstheile wasserfreies (oder 97,1 Theil krystallisirtes) kohlensaures Natron oder 40 Gewichtstheile der 90procentigen Soda (das Operiren mit verdünnter Lösung erspart also kohlensaures Natron, verlangt dafür aber mehr Brennmaterial zum nachherigen Verdunsten, und das Aequilibriren dieser ungleichen Kosten ist nach vorliegenden Verhältnissen vorzunehmen).

Nun bringt man die Lösung des kohlensauren Natrons in einem Kessel zum Sieden, setzt unter Fortsetzung desselben und unter starkem Rühren das gepulverte Mineral allmälig hinzu, und prüft, wenn noch ein kleiner Rest davon übrig ist, eine von der Flüssigkeit herausgenommene und filtrirte Probe mit Alkohol; erfolgt dadurch noch eine Trübung von borsaurem Kalk, so muss noch so viel kohlensaures Natron oder Soda zugefügt werden, bis durch Alkohol keine Trübung mehr stattfindet. Andernfalls kann man auch noch entsprechend von dem Mineral zusetzen. Möglichst feines Präpariren des Minerals und kräftiges Rühren bei dem Kochen können für ein leichtes und sicheres Gelingen der Operation nicht genug empfohlen werden.

Nach vollendeter Zersetzung lässt man die Lauge unter möglichst langsamer, durch Bedecken des Kessels etc. bewirkter Abkühlung sich absetzen und klären, zieht die völlig geklärte Flüssigkeit ab, extrahirt den Bodensatz deplacirend mit Wasser, setzt diesen Auszug jener Haupt-Flüssigkeit zu, verdunstet sie damit bis zu 38—40° B. (1,358 bis 1,384 spec. Gewicht) und lässt sie in die Krystallisirkasten gebracht krystallisiren.

Je länger man der Krystallisation Zeit lässt, desto vollständiger schiesst der Borax daraus an, so dass schliesslich davon nur wenig in der Mutterlauge verbleibt, wenn das Einkochen richtig bis zu dem angegebenen Punkte ausgeführt worden war. Geschah die Operation mit nur 1 Atom kohlensaurem Natron, so enthält die Mutterlauge von dem Borax die fremden Salze sowohl aus dem Mineral wie aus der Soda, und liefert sie daher nach weiterem Verdunsten zunächst noch etwas Borax, dann Glaubersalz etc. Hatte man mehr als 1 Atom kohlensaures Natron angewandt, so findet sich auch der Ueberschuss desselben als solches in der Mutterlauge, so dass sie bei einer neuen Operation einen entsprechenden Theil des kohlensauren Natrons oder der Soda vertreten kann.

Das Product ist nun ein Gemenge von prismatischen und von octaëdrischem Borax und muss daher dann durch Umkrystallisiren in den einen oder anderen völlig umgewandelt werden.

Will man nur den *prismatischen* Borax $= \dot{N}a\ddot{B}^2 + 10\dot{H}$ daraus erzielen, so löst man das Krystallgemenge in so viel heissem Was-

ser auf, dass die siedende Lösung 22° B. zeigt (oder 1,180 spec. Gewicht hat), und lässt in möglichster Ruhe krystallisiren.

Will man dagegen nur den *octaëdrischen* Borax $=\dot{Na}\ddot{B}^2+5\dot{H}$ daraus darstellen, so hat man die Lösung so concentrirt zu machen, dass sie noch siedend 30 bis 32° B. (1,263—1,285 spec. Gewicht) zeigt und die Lösung nun langsam und möglichst ruhig abkühlen zu lassen, wo denn die Auskrystallisation bei +63° beginnt und bei +44° endigt, von welchem Temperaturgrade an der prismatische Borax folgt, so dass die Lauge nun sofort in ein anderes Krystallisationsgefäss gebracht werden muss, um den Rest als prismatischen Borax zu erhalten.

Natron carbonicum crudum. Zur Prüfung der *Soda* auf einen Gehalt an kaustischem Natron hat Müller (N. Jahrbuch der Pharm. XXXII, 92) in einer verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali ein leicht anwendbares und höchst empfindliches Reagens gefunden. Man löst dazu 1 Theil übermangansaures Kali in 1000 Theilen Wasser. Setzt man diese Lösung zu einer Lösung von reinem kohlensaurem Natron, so färbt sich dieselbe dadurch roth, dagegen augenblicklich *grün*, wenn auch nur, wie bei der Soda gewöhnlich, eine sehr geringe Menge von kaustischem Natron darin zugegen ist, selbst wenn dieser Gehalt auch nur $^1/_{500}$ davon beträgt. Müller. hat sich durch Nebenversuche überzeugt, dass diese Grünfärbung nicht durch einen Gehalt an unterschwefligsaurem Natron bedingt wird, weil dasselbe wohl reducirend wirkt, aber sogleich mit Abscheidung von braunem Manganoxyd.

Kaustisches Kali wird durch die Lösung von dem übermangansauren Kali wohl grün gefärbt, aber diese Färbung ist dabei nicht so empfindlich, und kann dadurch wohl keine sichere Unterscheidung zwischen kaustischem Kali und kaustischem Natron erreicht werden. Alle gewöhnlichen Salze von Alkalien und alkalischen Erden werden durch die Lösung von übermangansaurem Kali nur roth gefärbt, ausgenommen Chlorcalcium und salpetersaurer Kalk, welche die Lösung augenblicklich entfärben und sich dann gelb färben. Kalk- und Barytwasser verändern kaum die Farbe, aber Strontianwasser bringt mit dem Reagens eine blaue Färbung hervor, die bald verschwindet.

Alle Natronsalze soll man daher mit dem übermangansauren Kali auf einen Gehalt an freiem kaustischen Natron prüfen können. Inzwischen scheint mir dabei doch noch ein sicherer Nachweis übrig geblieben zu seyn, dass bei der Grünfärbung keine Spur von organischen, bekanntlich die Uebermangansäure zu Mangansäure etc. reducirenden Stoffen die Ursache davon war.

Natron bicarbonicum $=\dot{Na}\ddot{C}+\dot{H}\ddot{C}$. Durch eine lange Reihe von Versuchen hat Biltz (Archiv der Pharmac. 2. R. CXL, 193—214) zunächst gründlich nachgewiesen, dass die lange bekannte und noch von mehreren neueren Pharmacopoeen geforderte Prüfung des *Natronbicarbonats* auf einfaches Carbonat (d. i. auf Man-

gel an völlig 2 Atomen Kohlensäure gegen 1 Atom Natron) so illusorisch und unbrauchbar ist, dass man sie gänzlich fallen lassen und durch eine bessere ersetzen muss, indem sie so von der Concentration, der Temperatur und den relativen Verhältnissen der Flüssigkeiten abhängig ist, dass man damit *einerseits* unter den günstigsten Umständen selbst 5 bis 6 Procent Carbonat gar nicht darin erkennen und *anderseits* 30 und mehrere Procente davon zu entdecken verfehlen kann, das letztere z. B. wenn man nach der Pharmacopoea Germaniae 1 Theil Bittersalz in 9 Theilen Wasser löst und mit dieser Flüssigkeit die Lösung des zu prüfenden Bicarbonats versetzt.

Offenbar ist die völlige Unbrauchbarkeit dieser Prüfung auch schon häufig mehr oder weniger erkannt, aber in dem Sprechsale der Zeitschriften nicht verhandelt worden. So forderte schon die Pharmacopoea hannoverana von 1819 eine andere, ebenfalls schon lange bekannte Prüfung mit Quecksilberchlorid, über die ich nachher weiter referiren werde, und welche auch Duflos in seinem chemischen Apothekerbuche von 1867 S. 456 empfiehlt, ohne der vorhergehenden Prüfung zu gedenken, während die neue Oesterreichische Pharmacopoe eine Prüfung vorschreibt, die sich auf den Verlust gründet, welchen das $\dot{\text{Na}}\ddot{\text{C}}+\dot{\text{H}}\ddot{\text{C}}$ bei der Verwandlung in $\dot{\text{Na}}\ddot{\text{C}}$ durch Glühen erfährt, und bei deren Vorführung Prof. Schneider in seinem Commentar zu derselben S. 431 hinzufügt, dass Bittersalz und Quecksilberchlorid nur stärkere Beimengungen von einfachem Carbonat auszuweisen im Stande wären. Nach der Oest. Pharmacopoe sollen ferner allemal 8 Grammen Bicarbonat beim Glühen 5 (genau berechnet aber 5,0473) Grammen zurücklassen und dieser Rückstand durch genau 9,5 Grammen der alkalimetrischen Lösung (welche durch Auflösen von 31,5 Grammen krystallisirter Oxalsäure in 468,5 Grammen destillirtem Wasser bereitet wird) neutralisirt werden, woran Schneider die Bemerkung knüpft, dass die Glühprobe nur in Verbindung mit dieser nachherigen Sättigungsprobe ein zuverlässiges Resultat liefere, weil das Bicarbonat beim Aufbewahren auch Kohlensäure verliere, daher dann in gleichem Grade einen grösseren Rückstand von $\dot{\text{Na}}\ddot{\text{C}}$ liefere und dieser mehr Oxalsäure zur Sättigung erfordern würde. Die Oesterr. Pharmacopoe fordert demnach ein fast ganz vollendetes $\dot{\text{Na}}\ddot{\text{C}}+\dot{\text{H}}\ddot{\text{C}}$.

Nun aber will Biltz gefunden haben, dass unter den gewöhnlichen Umständen ein vollendetes Bicarbonat nicht herstellbar ist und dass aus einem solchen vollendeten schon beim Trocknen an der Luft und ohne Wärme so viele Kohlensäure weggehe, dass Pharmacopoeen höchstens nur ein Bicarbonat mit circa 3 Procent Carbonat zu fordern berechtigt seyen. Die Forderung der Preuss. Pharmacopoe, zufolge welcher das dispensationsfähige Bicarbonat nur sehr geringe Mengen von Chlornatrium, schwefelsaurem und einfach-kohlensaurem Natron, womit er von jedem der 3 fremden Salze höchstens $^1/_4$ Procent als zulässig ausgedrückt annimmt, enthalten darf, überschreitet daher nach Biltz jedenfalls ein billiges

Verlangen (welches also auch die Oesterr. Pharmacopoe ungerechtfertigt daran stellt). Allerdings kann man nach **Biltz** diesen Gehalt noch wohl vermindern und zwar auf $1^1/_4$ bis 2 Proc., wenn man das richtig hergestellte und noch feuchte Salz zwischen wiederholt gewechseltem Löschpapier vorsichtig presst, bis es trocken geworden, und selbst bis zu 0,138 Procent, wenn man das noch feuchte Salz deplacirend mit Alkohol behandelt und erst dann zwischen Löschpapier in gleicher Weise vorsichtig trocken presst, aber eine solche Behandlung ist nirgends gesetzlich gemacht. Je langsamer das Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur oder je rascher dasselbe beim steigenden Erhitzen des richtig bereiteten Präparats geschieht, desto mehr Kohlensäure geht daraus fort.

Die richtige Beschaffenheit des Natronbicarbonats kann aus dem Verlust beim Glühen allerdings wohl ganz einfach qualitativ und bis zu einem gewissen Grade auch quantitativ abgeschätzt werden. Ein vollkommen reines und richtiges $\dot{Na}\ddot{C}+\dot{H}\ddot{C}$ enthält nämlich genau 63,095 Procent $\dot{Na}\ddot{C}$ und 36,905 Procent $\dot{H}\ddot{C}$ und in beiden Gliedern zusammen 52,381 Procent Kohlensäure. Von einem so beschaffenen Salz würde der Glührückstand nur $\dot{Na}\ddot{C}$ seyn und höchstens 63,095 Procent betragen können, während ein mit Kohlensäure mehr oder weniger ungesättigtes Präparat einen dem Mangel an derselben entsprechenden grösseren Glührückstand geben würde. Betrüge z. B. der Glührückstand nicht 63,095 sondern 70 Procent, so würde derselbe nach der Gleichung

$$63{,}095 : 100 = 70 : 110{,}94$$

einer Quantität von 110,94 des richtigen $\dot{Na}\ddot{C}+\dot{H}\ddot{C}$ entsprechen und dieselbe nach der Gleichung

$$63{,}095 : 52{,}381 = 70 : 58{,}113$$

eine Menge von 58,113 Kohlensäure enthalten müssen, welche aber offenbar nicht vorhanden ist. In demselben Grade, wie der Glührückstand 63,095 Procent übertrifft, findet also in dem Salz ein Mangel an Kohlensäure statt, dem ein äquivalenter Gehalt an einfach-kohlensaurem Gehalt entspricht. Man könnte nun wohl eine Tabelle errichten, worin der Glührückstand von z. B. $^1/_4$ zu $^1/_4$ Procent steigend auf den entsprechenden Gehalt an einfach-kohlensaurem Natron berechnet aufgestellt wäre, um daraus sogleich den bei der Prüfung eines Bicarbonats erhaltenen Glührückstand direct und für unsere Praxis genügend quantitativ abzuschätzen, aber dann wäre es für die Herstellung des Glührückstandes durchaus erforderlich, dass man 1) das Erhitzen des Präparats anfangs langsam betreibt, bis alles Wasser ausgetrieben worden ist, weil dieses sonst, wie **Biltz** gefunden hat, durch seine Wechselreaction mit dem $\dot{Na}\ddot{C}$ eine erhebliche Menge von kaustischem Natron hervorbringen und dadurch das Resultat ganz unrichtig machen würde; 2) dass man schliesslich den Rückstand wiederholt etwas schärfer glüht, bis er nichts mehr an Gewicht verliert, und 3) dass man einen etwaigen Gehalt an hygroscopischem Wasser, schwefelsaurem Natron und Chlornatrium nach bekannten Methoden aufsucht und

besonders bestimmt, um den von einer abgewogenen Quantität des Präparats erhaltenen Glührückstand damit gehörig äquilibriren zu können.

Eine genaue *analytische* Prüfung des Natronbicarbonats gründet Biltz dagegen auf eine sogenannte Differenz-Berechnung des in demselben mittelst des Apparats von Fresenius & Will sorgfältig bestimmten Gesammtgehalts an Kohlensäure. Derselbe beträgt nach Obigem in einem vollkommenen Salz gerade 52,381 Procent, man wird ihn aber stets kleiner finden, und die Differenz zwischen jener normalen und dieser gefundenen kleineren Menge entspricht natürlich der vorhandenen Menge von einfach-kohlensaurem Natron, dem sie zur Bildung von Bicarbonat nöthig gewesen wäre. Bezeichnet man nun die so gefundene fehlende Menge von Kohlensäure mit a, so ergibt die Gleichung

$$275{,}12\ (CO^2) : 662{,}56\ (\dot{Na}\ddot{C}) = a : x$$

in dem x die in 100 Theilen des Präparats vorhandene Menge von einfach-kohlensaurem Natron. Zieht man dann ferner von den in 100 Theilen des Präparats mit dem Fresenius'schen Apparate überhaupt gefundenen Kohlensäure-Procenten eine jener Differenz gleichkommende Menge von Kohlensäure ab, so hat man die Kohlensäure (y) vor sich, welche dem in dem Präparat vorhandenen Bicarbonat entspricht, dessen Procente durch die Gleichung

$$52{,}381 : 100 = y : b$$

gefunden werden, indem das b dieselben ausweist. Zieht man endlich die so gefundenen Mengen des einfach- und zweifach-kohlensauren Natrons von 100 ab, so betrifft der Rest natürlich etwa vorhandenes hygroscopisches Wasser, und selbstverständlich sind schwefelsaures Natron und Chlornatrium, wenn sie in dem Präparate gefunden werden, auch bei diesem Verfahren gehörig quantitativ zu bestimmen und zu äquilibriren.

Auf diese Weise hat Biltz die bereits erwähnten und noch im Folgenden vorkommenden Bestimmungen ausgeführt.

Bei den analytischen Prüfungen sehr zahlreicher Proben des im Handel vorkommenden Natronbicarbonats sind ferner von Biltz für unsere Praxis sehr beachtenswerthe Erfahrungen gemacht worden. Bekanntlich kommen im Handel 2 Sorten von diesem Salz vor, wovon das *eine* angeblich reine Krystallrinden, und das *andere* sogenannte englische (aber auch in Deutschland fabricirte) eine halb pulverige halb stückige und gleichsam gesinterte Masse bildet, und deren Preis so ungleich ist, dass man für das erstere doppelt so viel, wie für das letztere bezahlen muss. Nun aber zeigt Biltz, dass diese äussere Verschiedenheit keineswegs ein Beleg für ihre ungleiche Güte ist, sondern dass beide in ihrem Gehalte an einfachem kohlensaurem Natron und anderen fremden Natronsalzen häufig auf gleicher Stufe stehen können und demnach einen gleichen Preis haben sollten, und ist er daher der Ansicht, dass man das schön krystallisirte Salz nicht bloss des besseren Ansehens wegen bevorzugen und ohne Weiteres für richtig beschaffen halten, sondern dasselbe auch noch prüfen solle, ob es

nicht doch durch Trocknen verdorben sey. In den *theuren* Krystallrinden fand Biltz wohl mal nur 2,5, aber auch 3, 4, 5 und noch mehrere und im Durchschnitt 4, dagegen in dem *billigen* englischen Bicarbonat 4,5 bis 5,5 Procent einfach-kohlensaures Natron. In beiden zeigten sich ausserdem sehr wechselnde, grössere und kleinere Mengen von schwefelsaurem Natron und von Chlornatrium (nicht auch ein Gehalt an Blei?).

Beachtenswerth ist es ferner, dass der Gehalt an einfach-kohlensaurem Natron an verschiedenen Stellen in dem Salze nicht gleich ist, und dass man die Proben zur analytischen Prüfung von einer grösseren Menge des Pulvers entnehmen muss, welches durch mischendes Zerreiben der von verschiedenen Stellen aus dem Salz genommenen Partieen hergestellt worden ist. So zeigten bei einem englischen Fabrikat die pulverigen Antheile nur 4,28, die härtesten und nach dem Stossen beim Absieben auf dem Siebe verbleibenden Antheile dagegen 10,49 (!) und ein Pulvergemisch 5,5 Procent einfach-kohlensaures Natron. Dass die harten Antheile relativ so viel davon enthielten, erklärt Biltz dadurch, dass sie durch ihr Zusammensintern der Absorption von Kohlensäure mehr verschlossen wurden und durch die bei der Absorption stattfindende Erhitzung auch Kohlensäure wieder verloren.

Wegen der sehr ungleichen Löslichkeit kann man bekanntlich das einfach-kohlensaure Natron sowie auch schwefelsaures Natron und Chlornatrium aus dem zu Pulver zerriebenen Salz mit kaltem Wasser (am besten deplacirend) auswaschen und dadurch, wiewohl mit etwas Verlust, ein unzulässiges Natronbicarbonat in ein tadelfreies Präparat umgestalten, und dürfte nun wohl kein Zweifel mehr obschweben, ob man zweckmässiger das theure oder das halb so billige käufliche Salz dazu verwenden könne, aber jedenfalls ist dabei die oben angeführte Regel nicht zu vergessen, dass man durch ein unzweckmässiges Trocknen nicht wieder verdirbt, was man durch das Waschen verbessert hat. — Für

Die *qualitative* und auch bis zu einem gewissen Grade *quantitative* Prüfung des Natronbicarbonats auf einfach-kohlensaures Natron erklärt Biltz, wie schon angeführt, eine Lösung von Bittersalz mit Recht als ganz unbrauchbar, und statt derselben empfiehlt er nun eine Lösung von Quecksilberchlorid, aber angewandt in der von ihm durch zahlreiche Versuche erforschten richtigen Art, um damit zugleich auch den ungleichen Gehalt sehr genau feststellen zu können.

Diese Prüfungsweise gründet sich auf die Resultate einer Reihe von Versuchen über das Verhalten des Quecksilberchlorids gegen einfach- und gegen zweifach-kohlensaures Natron unter ungleichen Umständen, d. h. bei verschiedenen Concentrationen und bei verschiedenen relativen Verhältnissen des ersteren gegen die letzteren, wie ich dieselben weiter unten beim „Chloretum hydrargyricum“ aufführen werde, und ist daher die folgende Vorschrift für die Prüfung genau quantitativ auszuführen, wenn diese den in der That vortrefflichen Erfolg gewähren soll:

Man bereitet *einerseits* eine Lösung von 1 Theil Quecksilberchlorid in 20 Theilen Wasser und filtrirt, wenn nöthig, um davon gewisse Theile für die einzelnen Versuche abzunehmen.

Dann löst man *anderseits* für jeden Versuch 2 Grammen von dem zu prüfenden (von mehreren Stellen gemengten?) Natronbicarbonat in 30 Grammen kaltem Wasser in einem verschlossenen Gefässe und unter möglichst sanfter Bewegung auf. — Bewirkt man die Lösung in einem offenen Gefäss oder unter starker Bewegung oder gar unter Erwärmen, so entweicht so viele Kohlensäure, dass die folgende Prüfung diesen Verlust nachweisen kann.

Bringt man nun 5 Grammen von der erwähnten Quecksilberchloridlösung in ein nicht über 100 Grammen fassendes und der besseren Beobachtung wegen auf eine weisse Unterlage gestelltes Becherglas, fügt die Lösung der 2 Grammen des zu prüfenden Bicarbonats in 30 Grammen Wasser rasch hinzu, und lässt man nach gleichförmiger Vermischung ruhig stehen, so tritt innerhalb 3 Minuten nur erst eine weissliche Opalisirung, aber noch nirgendswo eine röthliche oder bräunliche Ausscheidung ein, wenn das geprüfte Salz gar kein oder höchstens bis zu 4 Procent einfach-kohlensaures Natron enthält. Tritt die weissliche Opalisirung früher oder gar eine röthliche und bräunliche Trübung früher ein, so enthält das Natronbicarbonat weniger oder mehr über 4 Proc. einfaches Carbonat. Will man dann anderseits vorhandene und unter 4 Proc. fallende Mengen von einfachem Carbonat in dem Bicarbonat feststellen, so wird derselbe Versuch in gleicher Art wiederholt, indem man für jeden derselben constant die Lösung von 2 Grammen des zu prüfenden Bicarbonats in 30 Grammen Wasser, aber anderseits der Reihe nach 6, 6,5, 7 und 7,5 Grammen von der Quecksilberchloridlösung anwendet, und erfolgt mit diesen grösseren Mengen der Sublimatlösung ganz dieselbe Erscheinung, wie mit 5 Grammen derselben für einen von 0 bis höchstens auf 4 Procent steigenden Gehalt an einfach-kohlensaurem Natron, so ist der Gehalt an dem letzteren in dem Maasse geringer, wie sich die Sublimatlösung dazu vermehren lässt, und kann man dieselbe vermehren auf

6 Grammen, so enthält das Präparat nur 0 bis 3 Proc. ṄaC̈
6,5 „ „ „ „ „ „ „ 0 „ 2 „ „
7,0 „ „ „ „ „ „ „ 0 „ 1 „ „
7,5 „ „ „ „ „ „ „ 0 „ 1/8 „ „

Ein weniger als 1/8 Procent einfach-kohlensaures Natron enthaltendes Bicarbonat hat Biltz nicht darzustellen vermocht.

Bei dieser Prüfung ist es aber durchaus erforderlich, dass das zu prüfende Bicarbonat entweder völlig frei von Chlornatrium ist oder nur geringe Spuren davon enthält, weil dieses Salz durch seine lösende Wirkung die innerhalb 3 Minuten eintretende Opalisirung und das erst spätere Auftreten einer röthlichen oder bräunlichen Ausscheidung ganz verhindern und dadurch die Prüfung selbst illusorisch machen würde.

Die Erklärung dieser Reactionen wird sich aus den erwähnten und beim Quecksilberchlorid (als auch diesem angehörig) mitgetheilten Versuchen von Biltz ergeben.

Natron carbolicum s. *phenylicum* $=\dot{N}a+C^{12}H^{10}O$ wird nach Hager (Pharmac. Centralhalle X, 369) einfach auf die Weise hergestellt, dass man 30 Grammen farbloser und möglichst concentrirter (aber niemals krystallisirter) Carbolsäure in einem Kölbchen mit 15 Grammen reinem und trocknen kaustischem Natron in Stücken versetzt, lose verschlossen und gegen Tageslicht geschützt unter öfterem Durchschütteln in einem Wasserbade auf höchstens $+80^{\circ}$ erhitzt, dabei allmälig 3,5 bis 4 Grammen Wasser in einzelnen Tropfen zufügt und, wenn nach ¼stündiger Digestion in dieser Art, alles Natron in Lösung übergegangen seyn sollte, noch ein 0,6 Grammen schweres Stück Aetznatron hineinwirft, damit wieder ¼ Stunde lang digerirt, bis sich auch dieses Stück aufgelöst hat (was nicht erfolgen würde, wenn man krystallisirte Carbolsäure anwendet). Entweder lässt man das nun fertige Salz, auf einer flachen Porcellanschale ausgegossen, erkalten, erstarren und über Schwefelsäure unter einer Glasglocke vor Licht geschützt austrocknen, oder man tropft das geschmolzene Salz in Petroleumäther, worin es sich erstarrt ausscheidet, so dass man am folgenden Tage den Petroleumäther davon abgiessen und den Rest davon abdunsten lassen kann. Das Salz muss in einem gut verschlossenen Glase gegen Licht geschützt aufbewahrt werden.

Das so bereitete carbolsaure Natron bildet eine gelblich oder bräunlich weisse Masse von Talgconsistenz, schmilzt schon in gelinder Wärme und erstarrt dann beim Erkalten zu einer aus zarten und glänzenden Nadeln oder Blättchen bestehenden Masse, löst sich leicht in Wasser, zerfliesst an der Luft, zieht darauf Kohlensäure an und verwandelt sich damit allmälig in eine weisse, trockne und harte Masse. Beim Erhitzen in Berührung mit der Luft wird das Salz schön himbeerroth und zerfliesst dann an der Luft zu einem rothen oder braunem syrupförmigen Liquidum. Das carbolsaure Natron ist höchst ätzend, und warnt Hager, dass man bei der Bereitung nichts davon ins Gesicht versprützt.

Ammonium. Ammonium.

Rhodanetum ammonicum. Wie das *Schwefelcyanammonium* $=NH^4S+\text{Cy}S$ in dem sogenannten Gaswasser der Leuchtgasfabriken vorkommt und dadurch in officinelle Ammoniakpräparate gelangt, habe ich schon mehrere Male anzuführen Gelegenheit gehabt (Jahresb. für 1864 S. 150). Nun werden aus dem Gaswasser auch grosse Mengen von schwefelsaurem Ammoniak für landwirthschaftliche Zwecke bereitet, und gibt Phipson (Journ. für pract. Chem. CVI, 126) an, dass dieses Salz bis zu 75 Procent Schwefelcyanammonium enthalten könne (was meiner Ansicht nach eine vielseitige Beachtung verdient). Phipson hat daraus dieses Schwe-

felcyanammonium in grösserer Menge abgeschieden und einige neue Eigenschaften gefunden und mitgetheilt, von denen ich hier die folgenden hervorhebe:

Dass dieses Schwefelcyanammonium beim Auflösen in Wasser und Alkohol eine auffallende Kälte hervorbringt, ist lange bekannt, und Phipson fand, dass, wenn man 500 Grammen davon mit 500 Grammen Wasser von +96° übergiesst, die entstandene Lösung eine Temperatur von —2° zeigt. Umgekehrt hat Phipson gefunden, dass dieses Salz beim Krystallisiren eine auffallende Wärme erzeugt, so dass, wenn aus einer Lösung desselben nach der Absetzung kleinerer Krystalle ein grosser Krystall erscheint, die ihn umgebenden kleineren Krystalle durch seine Wärmeerzeugung einmal wieder aufgelöst werden.

Das Salz krystallisirt nicht bloss in Tafeln, sondern auch aus weniger concentrirter Lösung in langen rechtwinkligen Prismen.

Liquor Ammonii caustici. Zur Prüfung des *Ammoniakliquors* auf brenzliche organische Stoffe, womit verunreinigt derselbe so häufig in den Handel gebracht wird (Jahresb. für 1864 S. 150), empfiehlt Müller (N. Jahrbuch der Pharmac. XXXII, 92) eine Lösung von 1 Theil übermangansaurem Kali in 1000 Theilen Wasser, indem die Uebermangansäure dadurch reducirt, ein damit versetzter Ammoniakliquor, wenn er brenzliche Stoffe enthält, also nicht roth gefärbt wird, sondern die rothe Farbe des Reagenzes zerstört.

Zur fabrikmässigen Gewinnung von Ammoniak und dessen Salzen aus dem Gaswasser der Leuchtgas-Anstalten haben Scott (Pharm. Journ. and Transact. 2. Ser. XI, 215) und Braby (Chem. News. Oct. 1869 p. 182 und 194) verschiedene Verfahrungsweisen angegeben. Der *Erstere* verwandelt das kohlensaure Ammoniak des Gaswassers in schwefelsaures Ammoniak, setzt der Lösung etwas Eisenvitriol zu, erhitzt, fügt so viel übermangansaures Kali hinzu, bis dieses nicht mehr enfärbt wird (wozu nur wenig nöthig wird) und fällt die Metalle durch Kalilauge, worauf die geklärte Flüssigkeit von brenzlichen Stoffen frei ist und zu allen Ammoniakpräparaten verwendet werden kann. Der *Letztere* hat dagegen ein Verfahren angegeben, dessen speciellere Beschreibung die Grenzen der Pharmacie überschreiten würde.

Ammonium carbonicum. Das *kohlensaure Ammoniak* der englischen Fabriken besitzt, wie Sticht (Wittstein's Vierteljahresschrift XVIII, 441) angibt, gewöhnlich eine röthliche Farbe, und hat er gefunden, dass diese Farbe von Jod herrührt. Zur Aufsuchung desselben darin wurde er dadurch veranlasst, dass er in seiner Fabrik die colossale Menge von 1500 Pfund salpetersaurem Ammoniak (welches nach dem Süden von Nordamerika zur Bereitung von Eis bestellt worden war) darzustellen hatte, dazu das aus England bezogene röthliche kohlensaure Ammoniak mit Salpetersäure sättigte und die Mutterlauge von dem auskrystallisirten Salze eine ganz dunkelblaue (braune?) Farbe hatte, welche er in einem

starken Gehalt an Jod begründet fand. Die angewandte Salpetersäure enthielt dieses Jod nicht, wohl aber das englische kohlensaure Ammoniak, denn als er ein Stückchen davon in einem Reagenzglase mit Salpetersäure übergoss und rasch ein mit Kleister imprägnirtes Stück Papier darüber hielt, färbte sich dasselbe blau. Den Ursprung dieses Jods sucht Sticht in den Mutterlaugen der Salinen, welche viel Chlormagnesium enthalten und in England zur Verwandlung des rohen kohlensauren Ammoniaks in Salmiak dienen, aus dem man dann wieder reines kohlensaures Ammoniak darzustellen sucht.

Ammonium bicarbonicum. Das bisher nur schwer und unvollständig herstellbar gewesene *doppelt-kohlensaure Ammoniumoxyd* kann nach Divers (Phil. Magaz. 4. Ser. XXXVI, 125) leicht erhalten werden, wenn man das käufliche Sesquicarbonat (kohlensaure Ammoniak) mit Ammoniakliquor behandelt, wobei es in Gestalt einer mehligen und halbkrystallinischen Masse zurückbleibt. Digerirt man es mit dem Ammoniakliquor einige Tage lang im verschlossenen Gefässe und leitet man unter guter Abkühlung noch Ammoniakgas hinein, so löst es sich auf, und löst man nun unter Erwärmen neues kohlensaures Ammoniak darin auf, so füllt sich die Lösung beim Erkalten mit einer so durchsichtigen Krystallisation von ährenförmigen Krystallen, ungefähr so wie beim Kieselfluorkalium. Beim angemessenen Schütteln begeben sich die Krystalle zusammen, so dass man sie sammeln und auspressen kann, worauf sie eine weiche Masse von kleinen seideglänzenden Krystallen bilden, die sich leicht in Wasser, aber erst in 70 Theilen Alkohol lösen, und welche an der Luft erst feucht wird, dann Ammoniak verliert und zu pulverförmigem Sesquicarbonat verwittert. Dieses neutrale Salz wurde nach der Formel $\dot{N}H^4\ddot{C}^2+HO$ zusammengesetzt gefunden.

Barium. Barium.

Baryta chlorica. Bekanntlich ist es eben so schwierig, andere chlorsaure Salze als chlorsaures Kali direct herzustellen, als wie von diesem Salz die Chlorsäure nach bis jetzt bekannten Methoden auf andere Basen zu übertragen. Das letztere ist jedoch, wenigstens auf Baryt, leicht ausführbar, wie Brandau jetzt ermittelt hat (Annal. der Chemie und Pharmac. CLII, 361), wenn man das Kali des chlorsauren Kali's in Gestalt von Alaun auf folgende Weise ausscheidet:

Man vermischt 3 Atome der käuflichen schwefelsaurem Thonerde (Jahresb. für 1866 S. 201), 2 Atome Schwefelsäure und 2 Atome chlorsaures Kali mit Wasser zu einem dünnen Brei und digerirt diesen unter häufigem Umrühren 1/2 Stunde lang auf einem Wasserbade. Nach

$$\left.\begin{array}{l} 3\dddot{\bar{\text{A}}}\text{l}\dddot{\text{S}}^{3} \\ 3\dot{\bar{\text{H}}}\dddot{\text{S}} \\ 2\dot{\text{K}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\text{C}}}\text{l} \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} \dddot{\bar{\text{A}}}\text{l}\dddot{\text{S}}^{3} \\ 2\dot{\text{K}}\dddot{\text{S}}+\dddot{\bar{\text{A}}}\text{l}\dddot{\text{S}}^{3} \\ \dot{\bar{\text{H}}}\dddot{\text{S}} \\ 2\dot{\bar{\text{H}}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\text{C}}}\text{l} \end{array}\right.$$

hat man nun eine Lösung von freier Chlorsäure, Alaun, überschüssiger schwefelsaurer Thonerde und überschüssiger Schwefelsäure (zur völligen Umsetzung müssen die beiden letzteren im Ueberschuss angewandt werden), woraus beim Erkalten reichlich Alaun auskrystallisirt. Nach völligem Erkalten setzt man so viel Alkohol hinzu, dass die beiden Salze dadurch völlig ausgeschieden werden, filtrirt und wäscht mit Alkohol die Salze nach. In dem Filtrat hat man nun die freie Chlorsäure und Schwefelsäure; neutralisirt man es mit Barythydrat, so scheidet sich schwefelsaurer Baryt ab, den man abfiltrirt, worauf das Filtrat beim Verdunsten reinen *chlorsauren Baryt* krystallisirt liefert.

Es ist leicht einzusehen, dass man auf diese Weise auch chlorsauren Kalk und aus dem chlorsauren Baryt durch Schwefelsäure die reine freie Chlorsäure herstellen kann.

Um etwas dürfte man dabei aber doch wohl wenigstens die überschüssige Schwefelsäure vermindern können, um nachher nicht so viel Barythydrat anwenden zu müssen.

Calcium. Calcium.

Calcaria sulphurosa. Zur Bereitung der *schwefligsauren Kalkerde* gibt Hager (Pharmac. Centralhalle X, 298) eine ähnliche Vorschrift, wie zu der des schwefligsauren Natrons (S. 241).

Man entwickelt aus concentrirter Schwefelsäure durch Erhitzen mit Holzkohlenpulver schwefligsaures Gas und leitet dasselbe in eine Mischung von 1 Theil reiner gefällter kohlensaurer Kalkerde und 5 Theilen Wasser, bis sich keine Kohlensäure daraus mehr entwickelt und die Flüssigkeit sauer reagirt. Nun versetzt man dieselbe mit ihrem halben Volum 90procentigem Weingeist und verfährt ebenso weiter, wie bei dem schwefligsauren Natron speciell angegeben worden.

Das hierbei erhaltene Kalksalz ist nach der Formel $\dot{\text{C}}\text{a}\ddot{\text{S}}+2\dot{\bar{\text{H}}}$ zusammengesetzt und etwas beständiger, wie das schwefligsaure Natron. Aber unter anderen Verhältnissen bindet das Salz mehr Krystallwasser und verwittert in Folge dessen sehr rasch.

Calcaria saccharata. Unter diesem Namen habe ich im Jahresberichte für 1859 S. 99 eine von Wiener Aerzten in Gebrauch gezogene Verbindung von Rohrzucker mit Kalk angeführt, welche als Arzneimittel und als Rettungsmittel gegen Säuren anstatt des so wenig Kalk enthaltenden Kalkwassers gewiss allseitige Beachtung verdient. Hager (Pharmac. Centralhalle X, 235) theilt nun aus dem „Polytechn. Notizblatt" ein angeblich abnormes und nicht zur Aufklärung gebrachtes Verhalten des Zuckerkalks mit, welches

darin bestand, dass eine Lösung desselben beim Erhitzen nicht, wie es das officinelle Präparat bekanntlich thut, gelatinirte sondern klar blieb. Bei der Erforschung dieser Differenz glaubte man anfangs als Ursache den Umstand annehmen zu können, dass zu dem nicht coagulirenden Präparat chemisch reiner Kalk angewandt worden war; als man dann aber dasselbe vergleichend mit gewöhnlichem und mit chemisch reinem Kalk bereitete, zeigten beide Präparate das Gelatiniren beim Erhitzen; der Kalk konnte also die Ursache nicht seyn, und nun dachte man sie in dem Zucker zu finden, was aber nicht verfolgt werden konnte, da die zu dem nicht coagulirenden Präparat verwandte Zuckerprobe verbraucht war und nicht mehr zu Gebote stand. Bis auf Weiteres glaubt man sie aber doch darin annehmen zu müssen, und vermuthet selbst darin ein werthvolles Mittel, um die verschiedenen Sorten von raffinirtem Zucker von einander unterscheiden zu können.

Ref. glaubt jedoch, dass die Differenz auch nicht in der Zuckerart liegt, sondern wahrscheinlich einfach nur darin, dass die beim Erhitzen klar bleibende Lösung nicht so viel Kalk mit dem Zucker verbunden enthält, wie die, welche beim Erhitzen coagulirt, indem Zucker und Kalk bekanntlich sehr zahlreiche Verbindungen eingehen können, wovon die, welche weniger Kalk enthalten, beim Erhitzen nicht coaguliren.

Jedenfalls muss der Zuckerkalk zur Einführung als Heilmittel noch gründlicher studirt und die zweckmässigste Verbindung davon festgestellt werden.

Calcaria chlorata. An die im vorigen Jahresberichte S. 217 über die chemische Constitution des *Chlorkalks* nach Kolb mitgetheilten Resultate reihen sich neue Versuche von Tschigianjanz, Fricke & Reimer (Polyt. Centralblatt 1869 S. 873), welche zum Zweck hatten, zu erfahren, unter welchen Bedingungen der Kalk das Chlorgas einsaugt, und warum die Quantität desselben, welche der Kalk zu absorbiren vermag, so verschieden angegeben wird, indem z. B. nach Muspratt trocknes Kalkhydrat einen Chlorkalk mit 36 Proc. activem Chlor erzeugen, nach Graham und Bolley dagegen ein über Schwefelsäure getrocknetes Kalkhydrat wohl sehr begierig, aber nach dem Trocknen bei +100° wenig oder gar kein Chlorgas absorbiren soll. Das Kalkhydrat soll ferner nach Einigen nur 40, 48, 50 und nach Kolb selbst bis zu 64 Procent Chlorgas zu absorbiren im Stande seyn.

Dass wasserfreier Kalk mit Chlor unter Ausscheidung von freiem Sauerstoff nur Chlorcalcium erzeugt, ist eben so bekannt, wie dass nur pulverförmiges Kalkhydrat das Chlor in der Weise aufnimmt, um wahrer Chlorkalk zu werden. Nach den erwähnten und Anderer früheren so verschiedenen Resultaten glaubte man dann annehmen zu können, dass die von dem Kalkhydrat absorbirbare Menge des Chlorgases durch den Wassergehalt desselben bedingt werde, ohne diese Zeitfrage zum Gegenstand specieller Versuche

zu machen, wie dieses nun erst die oben genannten 3 Chemiker gethan haben.

Zunächst handelte es sich darum, einen reinen und völlig kohlensäurefreien Kalk herzustellen und denselben wiederum durch seine ganze Masse hindurch gleichförmig in richtiges Kalkhydrat $=\dot{C}a\dot{H}$ zu verwandeln, welches genau 24,32 Proc. Wasser enthält, was leichter gesagt wie gethan ist. Durch blosses Glühen wird der kohlensaure Kalk nie völlig frei von Kohlensäure, und in Folge eines geringen Restes an Kohlensäure löscht er sich nicht sofort mit Wasser, wie völlig kohlensäurefreier Kalk, sondern erst nach einigen Augenblicken, und um ihn völlig frei von Kohlensäure zu erzielen, muss man ihn erst glühen, dann mit etwas fettem Oel tränken und dann wieder glühen, bis er wieder weiss geworden. Will man dann ein gleichförmiges Hydrat daraus herstellen, so muss man ihn mit etwas mehr Wasser löschen, als zu $\dot{C}a\dot{H}$ erforderlich ist, und das überschüssige Wasser durch nachheriges Trocknen bei $+100^{c}$ davon entfernen. Beim Trocknen des feuchten Hydrats über Schwefelsäure im Vacuo behält dagegen der Kalk etwa 0,4 Proc. Wasser mehr zurück, als der Formel $\dot{C}a\dot{H}$ entspricht.

Die nun mit dem bei $+100^{\circ}$ und mit dem über Schwefelsäure getrockneten Kalkhydrat angestellten vergleichenden Versuche führten dann zu dem auf den ersten Blick überraschenden Resultat, dass das erstere wenig oder gar kein Chlorgas absorbirte, wohl aber das, welches über Schwefelsäure getrocknet worden war, woraus aber nur gefolgert werden kann, dass eine sehr geringe Menge von Wasser mehr (also 0,4 Proc.), wie $\dot{C}a\dot{H}$ enthält, nothwendig ist, um die Absorption von Chlorgas und die Bildung von Chlorkalk an einem Punkte einzuleiten, von dem aus das Wasser dann weiter getrieben wird und so allmälig seinen Einfluss durch die ganze Masse hindurch ausübt, so dass man es dann in der Gewalt hat, die Sättigung bis zu dem von Kolb gefundenen Maximum zu treiben. Daher kann auch $\dot{C}a\dot{H}$ den Chlorkalk erzeugen, wenn man es bis zur Abgabe von wenig Wasser an der Oberfläche erwärmt, aber nicht, wenn man es kalt anwendet oder gar abkühlt.

Magnesium. Magnesium.

Magnesia sulphurosa. Für die Bereitung der *schwefligsauren Talkerde* gibt Hager (Pharmac. Centralhalle X, 298) eine ähnliche Vorschrift, wie im Vorhergehenden zu den schwefligsauren Salzen von Natron und Kalkerde.

Man entwickelt demnach aus concentrirter Schwefelsäure durch Erhitzen mit Holzkohlenpulver das schwefligsaure Gas und leitet dasselbe in eine Mischung von 1 Theil Magnesia carbonica und 6 bis 8 Theilen Wasser, bis die Flüssigkeit sauer reagirt und keine Kohlensäure mehr entwickelt. Dann vermischt man sie wenigstens mit $^{3}/_{4}$ ihres Volums 90procentigem Alkohol und verfährt im Uebrigen weiter, wie beim Natronsalz.

Das hierbei erhaltene Talkerdesalz ist nach der Formel $\dot{M}g\dddot{S}+3\dot{H}$ zusammengesetzt. Unter anderen Verhältnissen bindet das Salz mehr Krystallwasser und verwittert in Folge dessen sehr rasch.

Magnesia carbonica crystallisata $=\dot{N}a\ddot{C}+3HO$. Diese zur Bereitung der weiter unten vorkommenden „Granella aerophora cum Magnesia citrica" dienende *krystallisirte kohlensaure Talkerde* wird nach Hager (Pharmac. Centralhalle X, 386) auf folgende Weise dargestellt:

Man vermischt die filtrirten Lösungen einerseits von 6 Theilen reinem Bittersalz in 18 Theilen Wasser und anderseits von 7 Theilen krystallisirtem kohlensaurem Natron in 21 Theilen Wasser (beide Lösungen dürfen nicht über +12° warm seyn), lässt das Gemisch 5 Tage lang an einem kalten, höchstens +12° warmen Ort stehen, sammelt nun den anfangs voluminösen, aber während der 5 Tage krystallisirt zusammengesunkenen Niederschlag auf einem Filtrum, wäscht ihn mit kaltem, höchstens +12° warmem Wasser, trocknet ihn bei +12° bis höchstens +15° und verwahrt ihn gut verschlossen an einem kühlen Ort. Das Präparat bildet ein schneeweisses, körnig-krystallinisches Pulver, untermengt mit kleinen gut ausgebildeten rhombischen Prismen.

Werden die Operationen in höherer Temperatur als +12° ausgeführt, oder verwahrt man es in höherer Temperatur, so verwandelt sich das Salz unter Entwickelung von Kohlensäure in einbasisches, amorphes und sehr aufgelockertes Salz.

Magnesia hydrico-silicica ist ein vom Dr. Garraud an Stelle des Bismuthum subnitricum angewandtes und empfohlenes neues Präparat, welches nach einer Mittheilung von Hager (Pharmac. Centralhalle X, 10) auf die einfache Weise bereitet wird, dass man eine verdünnte und erwärmte Lösung von Bittersalz mit einer bleifreien Lösung von Wasserglas (kieselsaurem Kali) versetzt, so lange noch ein Niederschlag erfolgt, diesen dann auswäscht und trocknet.

Das Präparat ist ein weisses, zartes, geschmackloses Pulver und scheint eine dem Meerschaum ähnliche Zusammensetzung $=\dot{M}g\dddot{S}i+\dot{H}$ zu haben, kann aber auch eine wasserhaltige basische kieselsaure Talkerde seyn, was eine Analyse desselben bestimmter noch ausweisen muss.

Aluminium. Aluminium.

Alumen ustum. Vom *gebrannten Alaun* befinden sich, wie Hennig (Pharmac. Centralhalle X, 169) gefunden hat, gegenwärtig 2 Sorten im Handel, welche wohl für technische, aber nicht für medicinische Zwecke angewandt werden können. Die *eine* Art bildet weisse, an den Rändern zusammengesinterte und jedem Practiker sogleich durch ihre specifische Schwere auffallende Stücke, von denen Wasser auch nach 6 Stunden langer Behandlung bei +100° keine Spur auflöste, während sie sich in Säuren leicht

lösten. Die *zweite* Art löste sich nur zu $1/3$ ihres Gewichts in heissem Wasser auf, während sich die ungelösten $2/3$ davon wie die erste Art verhielten. Die Lösung von beiden in Säuren wies Thonerde aus.

Hennig ist der Meinung, dass man dazu einen Ammoniak-Alaun oder einen Ammoniak-haltigen Kali-Alaun angewandt habe. Die eigentliche Ursache besteht jedoch offenbar darin, dass man den Alaun, welcher Art er auch war, zu sorgenlos und zu anhaltend stark erhitzt hatte, wodurch er alles Krystallwasser verliert, am Ende auch mehr oder weniger Schwefelsäure und dadurch unlösliche basische schwefelsaure Thonerde erzeugt wird. Richtig aber ist, dass Ammoniakalaun sich nicht zur Bereitung von Alumen ustum eignet, weil er namentlich zuletzt auch Ammoniak verliert, dadurch sauer und ätzend wird.

Richtiger Alumen ustum muss der Formel $\dot{K}\dddot{S}+\dddot{\bar{Al}}\dddot{S}^3+5\dot{H}$ entsprechen und sich in Wasser zwar etwas langsam, aber völlig und mit schwacher Selbsterwärmung auflösen.

Solutio s. *Liquor Aluminae aceticae*. Ist eine, namentlich in Königsberg und Umgegend sowohl von Aerzten als auch vom Volk sehr häufig verlangte Flüssigkeit, für die vor Jahren der Dr. Burow die folgende Vorschrift gab:

R. Plumbi acetici	Ps.	8
Aluminis	Ps.	5
Aquae destillat.	Ps.	64

Solve, misce et filtra.

Es ist klar, dass sich dabei das essigsaure Bleioxyd mit dem Alaun umsetzt einerseits in schwefelsaures Bleioxyd, welches durch die Filtration entfernt wird, und anderseits in essigsaure Thonerde und essigsaures Kali, welche beiden neuen Salze mit dem Wasser den Liquor bilden, welcher, wenn die beiden angewandten Salze nicht ungleich verwittert, sondern überhaupt richtig beschaffen und gewogen worden waren, zufolge einer theoretischen Berechnung nach Procenten enthalten muss

Essigsaure Thonerde	3,204
Essigsaures Kali	1,539
Wasser	95,257

und ausserdem eine geringfügige Menge von unzersetztem Bleizucker, weil die 5 Theile Alaun nur 7,986 — also nicht völlig 8 Theile — davon zersetzen können. Ein Gehalt an Blei ist in dem Liquor schon oft erwähnt worden, der nicht blos daraus, sondern vielmehr, auch bei richtigen Abwägungen der Salze, aus einer gewissen Löslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds in den neuen essigsauren Salzen erklärlich wird, und daher vielleicht immer darin gefunden werden dürfte.

Eine andere Differenz, welche dieser Liquor wohl sehr gewöhnlich dargeboten haben wird, besteht darin, dass man zu seiner Bereitung nicht, wie ursprünglich vorgeschrieben, Kali-Alaun, sondern den auch von der Preuss. Pharmacopoe gebilligten Am-

moniak-Alaun anwandte. Wendet man davon eben so viel an, wie von dem Kalialaun, so würde von diesem ein kleiner Theil unzersetzt bleiben (indem 5 Theile Ammoniakalaun sich mit 8,36 Theilen Bleizucker gerade auf umsetzen können) und der Liquor somit nun eine Lösung von essigsaurer Thonerde, essigsauren Ammoniak (anstatt essigs. Kali) und dem Rest des unzersetzten Ammoniak-Alauns seyn, dafür aber nur so viel schwefelsaures Bleioxyd enthalten, als davon durch die essigsauren Salze in die Flüssigkeit aufgenommen werden könnte.

Dieser Liquor ist ferner von Aerzten oft auch concentrirter verlangt worden, welcher Anforderung durch Anwendung von weniger Wasser leicht entsprochen werden kann, während man ihn gewöhnlich nach der ursprünglichen Vorschrift bereitet als eine Lösung von 3 Theilen essigsaurer Thonerde in 97 Theilen Wasser betrachtet und das essigsaure Kali (oder Ammoniak) darin ganz unberücksichtigt lässt, wie jetzt auch Hager (Pharm. Centralhalle X, 1), indem er die übrigen hier erwähnten und in Zukunft nicht mehr zu duldenden Unzuträglichkeiten bespricht, und eine dieselben beseitigende von ihm ermittelte Bereitungsweise in Vorschlag bringt.

Hager räumt zwar ein, dass man das in dem Liquor aufgelöst bleibende Blei allerdings wohl durch Schwefelwasserstoff entfernen könne, dass dieses aber eben so unangenehm als weitläufig sey, weil man dazu den Liquor jedenfalls stark mit Schwefelwasserstoff sättigen, dann eine Zeitlang ruhig stellen, nun filtriren und durch Erhitzen von dem überschüssigen Schwefelwasserstoff befreien müsse. Dagegen glaubt er es viel zweckmässiger gefunden zu haben, wenn man einen Zusatz von Glaubersalz mache, die Flüssigkeit möglichst kalt eine gewisse Zeitlang ruhig stehen lasse und erst dann filtrire. Das Glaubersalz bewirkt eine vollständige Abscheidung des schwefelsauren Bleioxyds, so dass man den Liquor dann ganz frei von Blei befindet, wofür er nun aber die zugesetzte Menge von Glaubersalz als einen neuen weiteren Bestandtheil zubekommt, den jedoch Hager nicht als nachtheilig betrachtet, und in Erwägung, dass der Bleizucker gewöhnlich etwas verwittert sey und gewöhnlich Ammoniakalaun angewandt werde, gibt er die folgende Vorschrift für die Bereitung dieses Liquors:

R. *Plumbi acetici* Ps. 80
Solutis in
Aquae destillatae Ps. 240
et non filtratis affundatur liquor
solvendus paratus ex
Aluminis crudi e parte ammoniacalis Ps. 50
Natri sulphurici crudi Ps. 10
et *Aquae fervidae* Ps. 400

Post agitationem sepone per horas quadraginta octo loco frigidiore (+5° vel 10°), tum eodem loco filtra. Residuum in filtro aqua ne eluatur.

Der so erhaltene, völlig bleifreie Liquor hat 1,021 bis 1,023 spec. Gewicht bei +17°,5 und enthält 3 Procent essigsaure Thonerde (aber auch, wie leicht einzusehen, daneben: essigsaures Kali, essigsaures Ammoniak und schwefelsaures Natron).

Wendet man reinen Kalialaun an, so soll man davon (anstatt der 50 Theile des gemischten Kali- und Ammoniak-Alauns) 52 bis 53 Theile anwenden.

Soll übrigens der Liquor kein Blei enthalten, und ist das essigsaure Kali darin ein ganz überschüssiger Bestandtheil, so erscheint die von Frederking (Jahresb. für 1866 S. 204) dafür gegebene Vorschrift als die zweckmässigste, indem sie in einfacher Art einen Liquor liefert, der 1,057 spec. Gewicht besitzt und weiter gar nichts enthält als 10 Procent essigsaure Thonerde, so dass man ihn durch Wasser auch leicht zu einem beliebigen geringeren Gehalt an derselben bringen könnte.

Hat aber, wie in dem ursprünglich approbirten Liquor, neben der essigsauren Thonerde auch das essigsaure Kali eine therapeutische Bedeutung, so glaube ich nicht, dass wir es darin durch Anwendung von Ammoniakalaun gegen essigsaures Ammoniak beliebig vertauschen dürfen, zumal wahrer Kalialaun schon lange genügend wieder zu Gebote steht, und eben so wenig scheint mir ohne Genehmigung der Aerzte ein Gehalt an Glaubersalz hineingebracht werden zu dürfen.

Will man also einfach den Liquor in seiner ursprünglichen Bedeutung herstellen und dabei das Blei ganz ausser Concurrenz bringen, so verändere man Frederking's Vorschrift nur dahin, dass man eine Lösung von wahrem Kalialaun (anstatt reiner schwefelsaurer Thonerde) mit essigsaurem Baryt ausfällt und dabei so wie im Uebrigen nach dessen Vorschrift weiter verfährt.

Ferrum. Eisen.

Ferrum pulveratum und *Ferrum hydrogenio reductum*. Nach Rump (Pharmac. Centralhalle X, 261) überschreitet man die Grenzen der Möglichkeit, wenn man von diesen beiden Präparaten verlangt, dass sie beim Auflösen in verdünnter Säure ein Gas entwickeln, welches ein über die Mündung der Proberöhre gelegtes mit Bleizuckerlösung angefeuchtetes Papier nicht braun färbe. Seiner Meinung nach soll man sich schon beruhigen können, wenn das Gas beim Einleiten in eine Lösung von Bleizucker höchstens nur eine bräunliche Färbung in dem eintauchenden Ende der Gasröhre hervorbringe, während eine Fällung von Schwefelblei in der Flüssigkeit selbstverständlich nicht erfolgen dürfe, wie sie z. B. bei den aus französischen Fabriken in unseren Handel gebrachten Präparaten meist reichlich stattfinde.

Ferrum reductum. Müller (Poggend. Annal. CXXXVI, 51) hat genau erforscht, bei welcher Temperatur das Eisenoxyd bei der Bereitung dieses Präparats durch Wasserstoffgas bis zum me-

tallischen Eisen reducirt wird, und gefunden, dass die dazu nöthige Erhitzung je nach der Bereitung des Eisenoxyds etwas verschieden ist. Zu dieser Reduction bedarf nämlich

Das *Eisenoxyd*, welches durch Glühen von metallischem Eisen an der Luft hergestellt worden ist, eine Temperatur von +285° bis 293°, wenn man es feucht anwendet, dagegen +305 bis 330°, wenn es getrocknet angewandt wird.

Das *Eisenoxyd*, welches durch Glühen von oxalsaurem Eisenoxydul erzielt worden ist, kann dagegen schon bei +278° reducirt werden.

Das *Eisenoxyd* endlich, welches Ammoniakliquor aus einer Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd niederschlägt, reducirt sich bei +286°.

Ich führe diese genauen Ermittelungen auf, weil ich sie für die Praxis als wichtig erachte, indem durch Ueberschreitung der zur Reduction gerade nöthigen Erhitzung das feine Eisenpulver leicht zu grösseren Partikelchen conglomerirt.

Chloretum ferricum. Ueber die Verflüchtigung des *Eisenchlorids* beim Verdunsten seiner Lösung ist Vogel (Buchn. N. Repert. XVIII, 157) zu anderen Resultaten gekommen wie Fresenius (Jahresb. für 1867 S. 239). Während nämlich der Letztere gefunden zu haben angibt, dass man eine Eisenchloridlösung, mag sie neutral seyn oder überschüssige Salzsäure enthalten, ohne allen Verlust an Eisenchlorid auf einem Wasserbade verdunsten könne, sind Vogel's Erfahrungen vielmehr der von mir jener Angabe hinzugefügten Beanstandung günstig. Die Angaben von Fresenius scheinen Vogel nicht bekannt gewesen zu seyn, wenigstens werden sie von ihm nicht erwähnt.

Vogel hatte nämlich schon öfter bemerkt, dass das Papier eisenhaltig wurde, womit er Bechergläser oder Porcellanschalen überdeckt hatte, in denen er eine Eisenchloridlösung langsam unter +100° verdunsten liess, unter Umständen, bei denen ein Aufspritzen der Eisenlösung ausgeschlossen war. Die Papierdecke bekam überall auf ihrer Oberfläche, wo er etwas Kaliumeisencyanür anbrachte, eine blaue Färbung. Dieselbe Färbung zeigte auch das Papier bei einem derartigen nun mit aller Sorgfalt angestellten Versuch, indem er eine Eisenchloridlösung in einem tiefen Becherglase mehrere Wochen lang bei einer +60° nicht übersteigenden Temperatur der Verdunstung überlassen hatte. Ebenso färbte sich ein mit Rhodankalium getränkter Streifen Papier in dem Dampfe roth, welcher von Eisenchloridlösung beim Verdunsten in einem langhalsigen Kolben aufstieg, nachdem diese Lösung eine gewisse Concentration erlangt hatte. Endlich brachte er eine Lösung von Eisenchlorid in Aether in ein 1½ Fuss hohes Cylinderglas, überband dasselbe mit einem mit Rhodankalium imprägnirtem Papier und liess die Lösung darin an einem Orte verdunsten, wo die Temperatur nie +30° überschritt, und nach einigen Tagen zeigte sich das feucht erhaltene Rhodanpapier auf seiner ganzen Oberfläche deutlich rosenroth gefärbt. Wenn daher die Verflüchtigung des

Eisenchlorids schon in einer so niedrigen Temperatur geschieht, so muss dieser Thatsache bei quantitativen Analysen natürlich eine entsprechende Aufmerksamkeit gewidmet werden.

Wird ferner eine Lösung von Eisenchlorid so stark verdünnt, dass man sie kaum noch gefärbt erkennt, und dann erhitzt, so färbt sie sich, wie Debray (Compt. rend. LXVIII, 913) gefunden hat, auffallend dunkel rothbraun, und es scheint sich dann das Oxychlorid darin erzeugt zu haben, welches wir „Ferrum oxydatum dialysatum" nennen, worüber weiter unten ein Weiteres vorkommen wird, denn die Flüssigkeit zeigt nun folgende Eigenschaften: a) Mit *Kaliumeisencyanür* gibt sie kein reines Berlinerblau, sondern einen bloss grünlich blauen Niederschlag; b) *Kochsalz* scheidet angeblich reines Eisenoxydhydrat aus, was sich nach dem Wegwaschen des Salzes in Wasser löst und daraus durch Kochsalz wieder abgeschieden wird; ist der Niederschlag durch Kochsalz nicht Ferrum oxydatum dialysatum $= \mathrm{FeCl} + 12\dddot{\mathrm{Fe}}\dot{\mathrm{H}}^3$? c) Unterwirft man die braunroth gewordene Flüssigkeit der Dialyse, so geht fast nur reine Salzsäure durch und im Dialysator bleibt angeblich ein in Wasser lösliches und daraus durch Salze fällbares Eisenoxydhydrat: ist dasselbe nicht auch das Ferrum oxydatum dialysatum?

Debray weist darauf hin, dass ein solches lösliches und durch Salze fällbares Eisenoxydhydrat auch durch die bekannte Fällung des Eisenoxyds bei Analysen mit essigsaurem Natron beim Erhitzen erhalten werde, und dass man danach durch völliges Auswaschen desselben einen Verlust bekomme. Ist dasselbe nicht aber analog ein $\ddot{\mathrm{Fe}}\bar{\mathrm{A}}^3 + 12\dddot{\mathrm{Fe}}\dot{\mathrm{H}}^3$?

Erhitzt man dagegen nach Debray eine stark verdünnte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, so scheiden sich nur unlösliche basische Salze ab, welche beim Erhitzen auf +200 bis 250° in krystallisirtes wasserfreies Eisenoxyd übergehen.

Liquor Chloreti ferrici. Nach Bouilhon (Journ. de Pharm. et de Chem. 4. Ser. IX, 132) kann eine neutrale, d. h. salzsäurefreie Lösung von *Eisenchlorid* nicht auf die gewöhnliche Weise erhalten werden, nach welcher man Salzsäure mit metallischem Eisen sättigt und Chlorgas in die filtrirte Lösung von Eisenchlorür einleitet, theils weil man einen gewissen kleineren Theil der Salzsäure selbst nicht mit überschüssigem Eisen auch bei längerem Digeriren sättigen kann, und der also in die Chloridlösung mit übergeht, und theils weil von dem eingeleiteteten Chlor, namentlich ein unvermeidlicher Ueberschuss davon beim nachherigen Verdunsten sich mit Wasser in Salzsäure und in Sauerstoff umsetzt.

Eine salzsäurefreie Lösung von Eisenchlorid wird dagegen nach ihm erhalten, wenn man zuerst in bekannter Weise reines *krystallisirtes* Eisenchlorür $= \mathrm{FeCl} + 4\mathrm{HO}$ darstellt, dasselbe nach dem Abspülen in möglichst wenig Wasser löst (um die Verdunstung einer grösseren Menge von Flüssigkeit zu vermeiden) und in diese Lösung einen langsamen Strom von Chlorgas bis zur völligen Chlo-

ridbildung einleitet. Das Product ist dann eine Lösung von richtig beschaffenem Eisenchlorid, die mehr oder weniger freies überschüssiges Chlor enthält, welches nun noch daraus weggeschafft werden muss, aber nicht durch Erhitzen, sondern dadurch, dass man etwas zurückbehaltenes krystallisirtes Eisenchlorür in Wasser löst und diese Lösung möglichst genau in kleinen Mengen nach einander unter kräftigem Durchschütteln zusetzt, um davon das freie Chlor sich binden und ebenfalls in Chlorid verwandeln zu lassen, bis Kaliumeisencyanid eine möglichst geringe Menge von überschüssig hinzugekommenem Eisenchlorür anzeigt, welche Bouilhon für unwesentlich und in keiner Weise der medicinischen Verwendbarkeit hinderlich erklärt, wie solches nicht von freier Salzsäure gesagt werden kann. Statt dass man ein nach anderen Vorschriften erzieltes Product durch Verdunsten concentriren muss, hat man die nach obigem Verfahren hergestellte Lösung nur bis zur gesetzlichen Stärke zu verdünnen.

Ueber die Bereitung dieser Eisenchloridlösung haben auch Huysmann (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1869 p. 106) und De Vry (daselbst p. 142) ihre Erfahrungen mitgetheilt, welche aber gerade nichts Neues enthalten. Bemerken will ich nur, dass die Präparate derselben nach der vorstehenden Angabe von Bouilhon nicht frei von Salzsäure seyn können, worauf bei der medicinischen Anwendung viel anzukommen scheint.

Ferrum sulphuricum. Um das *schwefelsaure Eisenoxydul* gegen Verwitterung und Oxydation zu schützen, soll man nach Welborn (Pharmac. Journ. and Transact. 2. Ser. IX, 536) ein in Seidenpapier eingewickeltes Stückchen Campher mit in das Aufbewahrungsgefäss einlegen. Nach 3 Monaten fand er den Eisenvitriol dann noch unverändert, wiewohl das Gefäss zum Herausnehmen für den Gebrauch häufig geöffnet worden war. Der Sachverhalt kann wohl möglich seyn und dadurch bedingt werden, dass der Campher eine Atmosphäre von Camphergas um die Krystalle herum bildet und den Zutritt der Luft absperrt.

Ferro-Chininum citricum. Für die Bereitung dieses Präparats hat Werner (Pharmac. Zeitschrift für Russland VII, 813) ein Verfahren angegeben, welches besser ungedruckt geblieben wäre. Man soll nämlich eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul (!) mit Ammoniak fällen, den ausgewaschenen Niederschlag in Citronensäure auflösen etc. Das schliesslich fertige Präparat würde also nur in dem Falle bloss Eisenoxyd enthalten, wenn das gefällte Oxydul bei dem Waschen und dem vorgeschriebenen theilweisen Trocknen sich, was sehr zu bezweifeln, völlig dazu an der Luft oxydirt hätte, und wäre dieses zufällig auch Mal der Fall, so enthielte es doch kein Ammoniak, wie das bisher angewandte Präparat nach den Vorschriften von Fleurot (Jahresb. f. 1865 S. 124) und von Sticht (das. f. 1867 S. 254). Ich will daher das Verfahren nicht specieller angeben.

Bekanntlich liefert dieses Salz schöne, glänzende, durchsichtige, goldig grüne, in Wasser leicht und völlig lösliche und sich vom Glase oder Porcellan leicht ablösende Lamellen, wenn man die fertige Lösung nach einer gewissen Verdunstung zu dünnen Schichten auf einer glatten Glas- oder Porcellanfläche ausstreicht und in gelinder Wärme austrocknen lässt. Nun hatte Wood (Pharmac. Journ. and Transact. 2. Ser. X, 644) eine Angabe von Braithwaite gelesen, zufolge welcher das unter ähnlichen Umständen bekanntlich in rubinrothen und durchsichtigen Lamellen auftretende „Ferro-Kali tartaricum“ (Jahresb. f. 1861 S. 132) noch viel schönere Lamellen liefert, wenn man die Lösung davon auf Glas- oder Porcellanflächen *in der Sonne* austrocknen lässt, und in der Meinung, dass solches auch bei dem Ferro-Chininum citricum der Fall seyn werde, stellte er die Lösung desselben auf Glastafeln am Fenster in die Sonne, machte dabei aber bald die Erfahrung, dass sich das Salz in derselben zersetzt und undurchsichtig wird, wie wenn sich das Chinin darin ausscheide, und zuletzt blieb es in Gestalt von kleinen *braunen* pulverigen Schuppen zurück, welche in Wasser weiss wurden und sich erst sehr langsam darin auflösten. Dieselbe Veränderung erfährt nach Wood's Versuchen auch das schöne Salz in goldig grünen und durchsichtigen Lamellen an der Sonne. Uebrigens hat derselbe gefunden, dass das durch Sonnenlicht verdorbene Salz allmälig in seinen ursprünglichen Zustand zurückkehrt, wenn man es an einem dunklen Ort verwahrt. Jedenfalls haben wir also dieses Salz sowohl beim Bereiten als auch beim Aufbewahren sorgfältig gegen den Einfluss des directen Sonnenlichts zu schützen.

Ferrum oxydatum in Saccharo et in Glycerino solubile. Die über ein so zu nennendes Eisenoxydhydrat im vorigen Jahresberichte S. 244 nach Köhler & Hornemann gemachten Mittheilungen sind von Hager (Pharmac. Centralhalle X, 203) einer experimentellen Prüfung unterworfen und wohl in den physikalischen Verhältnissen, aber nicht in der chemischen Bedeutung richtig befunden worden. Hager bezweifelte schon im vorigen Jahre bei der Aufnahme der Angabe von Köhler & Hornemann in seine Centralhalle IX, 402 die Richtigkeit derselben insoweit, dass das von denselben hervorgebrachte Präparat ein in Zucker und in Glycerin lösliches Sechshydrat vom Eisenoxyd $= \dddot{F}e\dot{H}^6$ sey, und seit der Zeit hat er das Präparat nach Vorschrift derselben wiederholt dargestellt. Es zeigte sich allerdings so beschaffen, wie Köhler & Hornemann angegeben haben, es löste sich mit Zucker und mit Glycerin in Wasser etc., aber er untersuchte es dann auch auf seine chemische Natur, und dabei hat er gefunden, dass es nicht $\dddot{F}e\dot{H}^6$ ist, sondern ein Eisenoxydhydrat, welches chemisch und daher unauswaschbar sowohl Zucker als auch Alkali gebunden enthält und eben dadurch seine Löslichkeit in Zucker und in Glycerin besitzt. Für die Bereitung hat Hager hier nicht Natronlauge, wie Köhler & Hornemann, sondern Kalilauge angewandt, die

aber wohl ganz dasselbe bewirkt, nur dass Hager's Präparat dadurch einen Gehalt an Kali und das von Köhler & Hornemann einen Gehalt an Natron bekommt.

Das nun von Hager erhaltene vollkommen ausgewaschene Präparat war eine gelatinöse Masse, die ungefähr 90 Proc. Wasser enthielt, und welche, wenn er sie im Dunklen auf einer Thonplatte bei +15° trocken werden liess, schwarze und auf dem Bruch glänzende Stücke zurückliess, welche, obschon sie dabei etwas Kohlensäure angezogen hatten, sich doch noch in Zuckersyrup auflösten, aber nicht mehr, wenn das Trocknen zu lange fortgesetzt worden war. Liess er dagegen das gallertartige Präparat in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas bei +120° völlig austrocknen, so hatte der Gehalt an Kali sich mit Kohlensäure gesättigt; Wasser zog nun kohlensaures Kali und Zucker aus, und das rückständige Eisenoxyd war dann in Zucker und in Glycerin völlig unlöslich geworden. Als er darauf den so erkannten Gehalt an chemisch gebundenem Kali und Zucker (vielleicht in Gestalt von Zucker-Kali) *quantitativ* zu bestimmen suchte, fand er ihn bei mehreren hergestellten Proben nicht ganz constant, sondern auf 8 bis 12 Atome Eisenoxydhydrat 1 bis 2 Atome Kali und 1 Atom Zucker, und vermuthet Hager, dass Köhler & Hornemann die 6 Atome Hydratwasser aus dem Glühverlust ihres vermeintlichen $\ddot{F}e\dot{H}^6$ bestimmt hätten, wobei der zerstörte Zucker als Wasser mit in Rechnung gekommen wäre.

Hager vergleicht und parallelisirt dieses Präparat mit dem Ferrum oxydatum dialysatum: gleichwie dieses auf 10 bis 12 Atome Eisenoxydtrihydrat 1 Atom Eisenchlorid chemisch gebunden enthält und dadurch in Zucker löslich ist, besitzt das Eisenoxydhydrat von Köhler & Hornemann einen chemisch gebundenen und daher nicht auswaschbaren Gehalt an Zucker und an Natron oder nach Hager von Kali in einem ähnlichen Atomverhältniss, wodurch es in Zucker und Glycerin löslich ist.

Schon bei seinen früheren Versuchen hatte Hager gefunden, dass ein mit aller Sorgfalt rein bereitetes Eisenoxydhydrat $=\ddot{F}e\dot{H}^3$ in Zuckersyrup völlig unlöslich ist, dass es sich aber sogleich zu einem dunkelbraunen Liquidum darin auflöst, wenn man noch eine geeignete Menge von Ammoniakliquor hinzufügt; hier spielt also das Ammoniak dieselbe Rolle, wie Natron oder Kali bei dem Präparat von Köhler & Hornemann, es entsteht dabei mithin eine in Zucker lösliche chemische Verbindung von Eisenoxydtrihydrat mit Ammoniak und Zucker, die man auch in analoger Weise erhält, wenn eine Lösung von Eisenchlorid mit Zucker und dann mit Ammoniakliquor versetzt wird, und der chemische Unterschied besteht nur darin, dass die Verbindung des Eisenoxydhydrats mit Ammoniak und Zucker einen ungleich loseren Zusammenhang hat, wie die desselben mit Kali oder Natron und Zucker, so dass man durch sehr lange anhaltendes Waschen mit Wasser das Ammoniak und den Zucker daraus ganz entfernen kann und ein in Zucker völlig unlösliches Eisenoxydtrihydrat übrig behält.

Nach dem, was Hager hier erforscht und vorgetragen hat, sollte man wohl vermuthen, dass auch das Siebert'sche Präparat, so rationell es auch vor denen seiner Vorgänger hervorragt, gewiss einen die Lösung in Zucker vermittelnden Gehalt an chemisch gebundenem Ammoniak beibehalten haben könnte.

Was ich soeben über das Präparat von Siebert vermuthungsweise aussprach, ist nun auch schon von Gerhard (Hager's Pharmac. Centralhalle X, 289) factisch nachgewiesen worden. Das nach der Vorschrift desselben bereitete trockne Saccharat enthält 1,05 Proc. = 1 Atom Ammoniak chemisch gebunden, und nur in Folge dieses Gehalts ist es in Wasser und Syrup auflöslich. Lässt man es an der Luft liegen, so geht das Ammoniak allmälig daraus fort und dann ist es darin völlig unlöslich, kann aber durch einen geeigneten geringen Zusatz von Ammoniak oder Kali darin wieder aufgelöst erhalten werden. Zur Lösung in Zuckersyrup ist weniger von diesen Alkalien nöthig wie zu der in Wasser, und daher kann das Präparat von Siebert beim Aufbewahren so viel Ammoniak verloren haben, dass es sich noch in Zuckersyrup, aber nicht mehr in Wasser löst. Entsprechend dem grösseren Atomgewicht von Kali und von Natron bedarf das Präparat von Siebert, welches er mit der Formel $\ddot{F}e^{4} + C^{24}H^{36}O^{18} + 12\dot{H}$ vorstellt, nachdem alles Ammoniak daraus weggegangen ist, auch im Gewicht davon mehr, wie vom Ammoniak, nach Gerhard's Versuchen z. B. von Kali 7,75 Proc. oder 1 Atom.

Wendet man zur Lösung alkalisches Wasser an und stumpft man das Alkali darin theilweise mit Säure ab, so scheidet sich das Eisenoxydsaccharat in Verbindung mit Alkali ab, und löst man es in Zuckersyrup auf, so kann man das Alkali mit Säure nahezu, aber nicht völlig sättigen, ohne dass eine Ausscheidung erfolgt, woraus klar folgt, dass bei Gegenwart von vielem Zucker, die zur Lösung erforderliche Menge von Alkali entsprechend geringer seyn kann.

Setzt man der Lösung, welche keinen Zucker enthält, Kochsalz oder Salpeter oder ein ähnliches Salz zu, so wird die Ausscheidung beschleunigt; setzt man aber diese Salze in reichlicher Menge zu, so erfolgt selbst in ziemlich stark alkalischen Lösungen eine theilweise Ausscheidung des Eisenoxydsaccharats und der Rest folgt hinterher, wenn man nun das freie Alkali in der Flüssigkeit mit Säure sättigt, so dass die Flüssigkeit dann farblos und neutral bleibt. Beide Portionen des ausgeschiedenen Eisenoxydsaccharats enthalten Alkali gebunden und sind daher in Zuckerlösung und auch in reinem Wasser wieder löslich, während sie es in dem viel Salz enthaltenden Wasser nicht waren.

Wird nach Siebert's Vorschrift das Präparat durch Alkohol abgeschieden, so enthält es ausser dem Zucker auch 1 Atom Ammoniak, welches daraus schon beim Trocknen leicht weggeht, wodurch es dann unlöslich wird, wie auch schon Siebert gefunden hat, aber es gehört dieses Ammoniak nicht dem Zucker, sondern dem Eisenoxydhydrat an. Wird dagegen das durch Alkohol aus-

gefällte Zucker und Ammoniak enthaltende Eisenoxydhydrat nach Siebert's Vorschrift mit so viel Zucker vermischt, dass die Mischung nach dem Trocknen 10 Proc. metallisches Eisen einschliesst (Jahresb. für 1867 S. 252), so bleibt das Product beim Austrocknen zuletzt selbst in starker Wärme in Zucker und auch in Wasser völlig löslich, weil nun das dazu nöthige von dem Eisenoxydhydrat abtretende Ammoniak nicht weggeht, sondern von dem Zucker gebunden zurückgehalten wird und von diesem beim Auflösen an das Eisenoxydhydrat wieder zurückkehrt.

Daher bleiben die Lösungen des Präparats von Siebert beim Kochen so lange klar, als das Ammoniak noch nicht mit ausgetrieben wird, sobald aber dieses stattfindet, beginnt auch eine entsprechende Abscheidung von Eisenoxydhydrat, wobei sich die Flüssigkeit sehr dunkel bis schwarz färbt, weil darin durch den Zucker eine theilweise Reduction des Eisenoxyds zu Eisenoxydul erfolgt, welche, wenn man Traubenzucker, anstatt Rohrzucker, verwendet hat, leicht so weit vor sich geht, dass man in der Flüssigkeit ein *Eisenoxydulsaccharat* bekommt.

Durch diese schönen Versuche finden also die in Vorhergehendem mitgetheilten Resultate von Hager ihre völlige Bestätigung und weitere Rechtfertigung.

Schliesslich behandelt Gerhard noch die Frage, welches von den bisher vorgeschlagenen verschiedenen Eisenoxydsaccharat-Präparaten am zweckmässigsten für den Arzneigebrauch zu wählen und beizubehalten sey, und er entscheidet sich dabei für das Präparat von Siebert (Jahresb. für 1867 S. 252) mit 10 Procent metallischem Eisen.

So viel ist gewiss, dass bei einer genauen Würdigung der Verhältnisse die Wahl sich nur zwischen diesem Präparat und dem von Köhler & Hornemann (Jahresb. für 1868 S. 244) mit 10 Procent Eisenoxyd bewegen kann. Beide haben offenbar sowohl in theoretischer als auch in therapeutischer Beziehung eine gleiche Bedeutung, wenn man, was ja leicht zu erzielen ist, ihren Gehalt an Eisen völlig gleich justiren würde (wenn man also z. B. 100 Theilen des Siebert'schen Präparats noch etwa 43 Theile Zucker beimischen wollte, um es auch auf 10 Procent Eisenoxyd als wohl zweckmässigste Menge zu bringen). Der Unterschied ist dann kein anderer, als dass das Siebert'sche Präparat *Ammoniak* und das Köhler'sche Präparat dagegen *Natron* enthält. Beide würden luftdicht verschlossen an kühlen Orten aufbewahrt werden müssen, damit das erstere kein Ammoniak verliert und das letztere keine Kohlensäure anzieht. Ist aber, wie weiter unten in der Toxicologie vorkommen wird, das Köhler'sche Präparat zugleich auch ein sicheres Mittel gegen Arsenikvergiftungen, das Siebert'sche Präparat dagegen nicht, was aber doch wohl noch sicherer festgestellt werden muss, so hat das Köhler'sche Präparat offenbar einen wesentlichen Anspruch, um vorgezogen zu werden, zumal es auch stabiler ist.

Diesen Umstand berücksichtigt Hager (Pharmac. Centralhalle X, 291) nicht, wenn er in Folge der nunmehro völlig aufgeklärten Natur der Eisenoxydsaccharat-Präparate den Vorschlag macht, ein einzuführendes Präparat dieser Art ganz einfach und ungleich billiger auf die Weise herzustellen, dass man aus einer gewogenen Menge von Eisenchlorid reines Eisenoxydhydrat bereite und diesem nun die erforderliche Menge von Ammoniak und Zucker zufüge, wobei der Eisengehalt sowohl in einem trocknen Präparat als auch in einem Syrup sehr leicht regulirt werden könne. — In gleicher Weise würde man aber auch eben so einfach und leicht operiren können, wenn man Natron (anstatt Ammoniak) in dem Präparate haben wollte, um dasselbe auch als Arsenikantidot verwenden zu können, Ref.

Wider mehrere in der oben erwähnten Abhandlung von Hager vorkommenden Sätze hat sich Köhler (N. Jahrbuch der Pharmac. XXXI, 49) gerechtfertigt und gezeigt, dass sie nur unrichtige Vorwürfe betreffen. Mit der nun aufgeklärten Natur seines Präparats steht jedoch diese Rechtfertigung in keiner Beziehung, und als ein wichtiges neues Factum habe ich hier daraus nur hervorzuheben, dass sich sein Präparat auch in Leberthran auflöst, was manchem Arzt sehr angenehm seyn dürfte.

Inzwischen hat Frederking (Pharmac. Zeitschrift für Russland VIII, 354) die in dem vorhergehenden Jahresbericht mitgetheilten Bereitungsweisen der hieher gehörigen Präparate von Grossinger, Siebert, Hager und Köhler einer experimentellen Prüfung unterworfen und im Allgemeinen die Angaben derselben bestätigt gefunden, jedoch unsere Kenntnisse darüber mit einigen Erfahrungen bereichert.

Die wichtigste Erfahrung desselben besteht zunächst in dem Nachweis, dass das nach Köhler's Vorschrift bereitete gallertartige Eisenoxydhydrat *kein* Natron enthält, wie Hager im Vorhergehenden behauptet. Er bereitete daraus einen 2 Procent Eisenoxyd enthaltenden Syrup, fällte daraus durch Kohlensäure alles Eisenoxyd aus, verdunstete die davon abfiltrirte den Zucker enthaltende Flüssigkeit zur Trockne; von dem Rückstande wurde 1 Theil verbrannt, aber aus der verbrannten Masse war keine alkalisch reagirende Lösung mit Wasser zu erhalten, und ein anderer Theil von jenem Zucker-Rückstande in Wasser wieder aufgelöst und mit Bittersalz versetzt gab keine Fällung. Eben so gab der durch die Kohlensäure erhaltene gallertartige Eisenoxyd-Niederschlag nach dem Glühen auf Platinblech an Wasser kein Natron ab.

Daraus folgert Frederking, dass Natron nicht die Löslichkeit des Köhler'schen Eisenoxydhydrats in Zucker und in Glycerin bedingen könne, ob aber dasselbe ein Sechshydrat $= FeO^3 + 6HO$ sey, wie Köhler vermuthet, erscheint Frederking schwer nachweisbar.

Im Uebrigen hat Frederking gefunden, dass ein aus dem Köhler'schen Eisenoxydhydrat bereiteter, 2 Procent Eisenoxyd

enthaltender Syrup beim Stehen an der Luft allmälig Eisenoxyd absetzt, sich also nicht unverändert aufbewahren lässt, wie Köhler angibt (man kann ja aber diesen Eisensyrup aus dem Köhler'schen Präparat, welches 10 Procent Eisenoxyd enthält, jeden Augenblick in beliebig kleinen Mengen ex tempore bereiten, da das Material dazu sich nicht verändert).

Dagegen hat Frederking sowohl in dem Präparat von Siebert, als auch in dem Ferrum oxydatum chloridulatum von Hager (Jahresb. für 1868 S. 240) einen Gehalt an Ammoniak erkannt, welches daraus entweicht, wenn man sie weiter verdunstet und trocken darzustellen sucht.

Nach allen seinen Erfahrungen glaubt Frederking im Folgenden die sicherste Bereitungsweise eines

Syrupus Ferri oxydati annehmen zu dürfen, zu welcher Hager den Weg angebahnt hat:

Man verdünnt 8½ Theil Ferrum sesquichloratum solutum mit 85 Theilen Wasser, fällt die Flüssigkeit mit einer Mischung von 18 Theilen Ammoniakliquor und 54 Theilen Wasser und wäscht den Niederschlag *völlig* aus, alles genau unter den von Hager bestimmt geforderten Bedingungen (wozu also auch gehört, dass das Waschwasser durchaus nichts mehr von dem an dem Eisenoxydhydrat sehr fest haftenden Ammoniak aufnimmt). Dann rührt man das Eisenoxydhydrat mit 1 Theil Ferrum sesquichloratum solutum genau durcheinander, verdünnt den Brei mit 3 Theilen Wasser und stellt ihn verschlossen 3 bis 4 Tage oder so lange unter öfterem Durchschütteln an einen etwa +20° warmen Ort, bis sich das Eisenoxydhydrat bis auf eine Spur völlig klar aufgelöst hat. Nun wird die Flüssigkeit filtrirt, mit 48 Theilen Raffinade an einen +30 bis 40° warmen Ort gestellt und wenn sich dieser Zucker aufgelöst hat, der Syrup mit so viel Syrupus simplex verdünnt, das er 72 Theile beträgt.

Dieser Syrup enthält dann 2 Procent Eisenoxyd, ist klar und dunkelbraun, trübt sich nicht durch salpetersaures Silberoxyd, schmeckt sehr unbedeutend styptisch und scheidet, wenn man ihn verdünnt, erst nach längerem Stehen einen braunen Niederschlag ab.

Die Prüfung dieses Eisensyrups muss auf den Gehalt an Eisenoxyd gerichtet werden, nach Frederking auf die Weise, dass man eine gewogene Menge davon verdunstet, den Rückstand verkohlt und das Glühen der verkohlten Masse unter öfterem Befeuchten mit Salpetersäure fortsetzt, bis man nur noch Eisenoxyd übrig hat, was dann gewogen und auf Procente für den Syrup berechnet wird; dasselbe muss davon genau 2 Procent betragen. — Die Bereitung des immer mehr in Gebrauch kommenden Eisensyrups mit dem Köhler'schen Saccharat (Jahresb. für 1868 S. 245) ist ferner einem ungenannten Practiker (N. Jahrbuch der Ph. XXXII, 24) auf folgende Weise sehr gut gelungen:

Man vermischt 10 Theile Liquor Ferri sesquichlorati mit Theilen eines aus 2 Theilen Zucker und 1 Theil Wasser bereit

Syrupus simplex, setzt unter Umrühren so viel von einer Natronlauge hinzu, welche 1,33 spec. Gewicht hat und auch durch Auflösen des nicht kohlensäurefreien käuflichen (aber nicht verfälschten) Aetznatrons bereitet worden seyn kann, bis der anfänglich entstandene Niederschlag sich wieder aufgelöst hat, wozu etwa 10 Theile von der Lauge erfordert werden. Die völlig klare Flüssigkeit wird nun mit 300 Theilen reinem Wasser verdünnt, in einem Kolben bis zur Ausfällung des (in Zucker und in Glycerin löslichen) Eisenoxyds gekocht und zum Absetzen ruhig gestellt. Der voluminöse Niederschlag wird nach dem Abgiessen der klaren Salzlauge auf ein mit Löschpapier überlegtes Colatorium gebracht, abtropfen gelassen, kalt völlig ausgewaschen, bis das durchgehende Wasser nicht mehr durch salpetersaures Silberoxyd getrübt wird (bei einem weiteren Waschen fängt auch das Eisenoxyd an, sich in dem Wasser mit röthlicher Farbe aufzulösen), als Brei in einer Porcellanschale mit 10 Theilen pulverisirtem Zucker vermischt und damit unter öfterem Umrühren über gelindem Feuer zur Trockne gebracht. Man erhält etwa 12 Theile einer bröcklichen Masse, welche zerrieben ein dunkelbraunes, rein süss und nicht styptisch schmeckendes Pulver liefert, welches das verlangte lösliche Eisenoxydsaccharat ist und etwa 16 Procent Eisenoxyd enthält.

Löst man nun davon 1 Theil mit 4 Theilen pulverisirtem Zucker in 3 Theilen reinem Wasser, so hat man einen völlig klaren, sehr haltbaren, braunrothen, angenehm und nicht adstringirend schmeckenden Syrup, welcher einen Gehalt von etwa 2 Procent Eisenoxyd besitzt (selbstverständlich kann man diesen Syrup aus dem auf unbegrenzte Zeit haltbaren trocknen Eisenoxydsaccharat stets in beliebig kleinen Mengen herstellen).

Zincum. Zink.

Zincum oxydatum album via sicca paratum. Bekanntlich wird das auf trocknem Wege im Grossen dargestellte Zinkoxyd, das sogenannte *Zinkweiss* anstatt Bleiweiss zu weisser Farbe angewandt, um einen bleibenden schön weissen und glänzenden Anstrich zu haben. Ein Ungenannter (Polyt. Centralblatt 1869 S. 1323) macht nun darauf aufmerksam, dass dieser Endzweck häufig durch unrichtige Bereitung verfehlt werde und dadurch das Zinkweiss in Misskredit gerathe, und hat nach dem Ungenannten dieses darin seinen Grund, dass man zum Anreiben desselben einen Leinölfirniss verwendet, der mit Bleiglätte bereitet worden ist, wodurch Blei in die Farbe gelange, welches sich dann wie beim Bleiweiss, wenn auch nicht so stark, durch Schwefelwasserstoff etc. färbe und die Zinkweissfarbe missfarbig mache. Er gibt daher zu einem Siccativ eine Vorschrift, welches mit Zinkweiss einen weiss und glänzend bleibenden Anstrich liefert:

Man bringt gutes Leinöl in einem Topf von Gusseisen vorsichtig zum Sieden und setzt, wenn sich auf der Oberfläche des Oels ein Schaum bildet, das gelinde Sieden fort, bis aller Schaum ver-

schwunden ist; bildet sich dagegen kein Schaum, so lässt man das Oel 5 bis 6 Stunden lang gelinde sieden und darauf erkalten. Nun präparirt man auf allemal $8^1/_3$ Pfund Leinöl 1 Pfund Braunstein in der Weise, dass man davon erbsengrosse und durch Absieben von feinerem Pulver befreite Stücke wählt, diese in 2 bis 3 Säckchen von Leinwand einbindet, diese wiederum mit einem mit $^1/_2$ Zoll weiten Maschen habenden Gewebe von Eisendraht umgibt und in dem gekochten Leinöl so aufhängt, dass dasselbe sie überall gleichmässig umgibt. Mit den so eingehängten Braunsteinstückchen lässt man nun das Oel noch 12 Stunden lang so erhitzen, dass sich auf der Oberfläche ein kaum bemerkbares Sieden zeigt, und lässt über Nacht ruhig stehen, um dann noch 3 Mal, jedes Mal 12 Stunden lang dasselbe kaum bemerkbare Sieden damit zu wiederholen. Nach der vierten Kochung zieht man die Braunsteinsäckchen so hervor, dass das Oel davon ab- und zu der Hauptmasse laufen kann. Dann ist das Siccativ fertig und muss nach dem Erkalten in verschlossenen Gefässen zum Gebrauch aufbewahrt werden.

Das 4 Mal 12stündige Kochen darf nicht ohne die nächtlichen Unterbrechungen ausgeführt werden, also nicht 48 Stunden hinter einander. Bei dem Kochen muss ein Ort gewählt werden, an welchem die unangenehm wirkenden Dämpfe abziehen können.

Vermischt man nun gutes altes und abgelagertes Leinöl mit 3 bis 5 Procent von dem in obiger Art bereiteten dunkelbraunen und völlig klaren Siccativ, und reibt man damit das Zinkweiss zur Farbe an, so gibt dieselbe einen schönen weissen glänzenden und so bleibenden Anstrich, der in 7 Stunden völlig trocken ist, und durch Vermehrung des Zusatzes von dem Siccativ auf 50 Procent trocknet die Farbe schon in Zeit von 4 Stunden.

Zincum sulphuricum. Aus dem *schwefelsauren Zinkoxyd* hat Müller (Ann. der Chemie und Pharm. CXLXIX, 74) mit Ammoniak ein dem officinellen Cuprum ammoniatum $= \dot{C}u\dddot{S} + 2NH^3 + HO$ analoges Doppelsalz dargestellt. Dasselbe erzeugt sich in ganz analoger Weise, wenn man Zinkvitriol in Ammoniakliquor auflöst oder eine Lösung von Zinkvitriol mit Ammoniakliquor versetzt, bis sich der anfangs ausgeschiedene Niederschlag (ist dieser nicht auch, wie beim Kupfervitriol, analog $= \dot{Z}n\dddot{S} + NH^3 + \dot{H}$?) wieder aufgelöst hat, aber es ist dann eben so wenig durch Verdunsten zu erhalten, wie die entsprechende Kupferverbindung, und auch nicht so leicht durch Alkohol gut beschaffen abzuscheiden. Versetzt man sie nämlich mit Ammoniak-haltigem Alkohol, so scheidet sie sich als eine dickflüssige Masse ab, welche erst nach dem Abgiessen der Lauge durch wiederholtes Aufgiessen von neuem Ammoniak-haltigen Alkohol in ein krystallinisches Pulver übergeht, welches an der Luft leicht Feuchtigkeit anzieht und sich durch fortwährend weggehendes Ammoniak zersetzt.

Es wurde nach der Formel $\dot{Z}n\dddot{S} + 2NH + 2HO$ zusammengesetzt gefunden, enthält also 1 Atom Wasser mehr, wie die ent-

sprechende Kupferverbindung, ist derselben aber sonst fast ganz analog.

Später ist es Müller (Annal. der Chemie und Pharmac. CLI, 213) jedoch gelungen, eine der Formel $\dot{Zn}\ddot{S}+2NH^3+4HO$ entsprechende Verbindung direct in Krystallen abzuscheiden, dadurch, dass er eine Lösung von Zinkvitriol in Ammoniakliquor mit Alkohol überschichtete und an einem sehr kalten Ort mehrere Monate lang stehen liess. Aber auch diese Krystalle verwittern rasch durch fortwährendes Abdunsten von Ammoniak und schmelzen beim geringsten Erwärmen, so dass ihre Krystallform nicht genau bestimmt werden konnte.

Zincum chromicum. Die basischen Verbindungen des *Zinkoxyds* mit der *Chromsäure* sind von Philippona und Prüssen (Annal. der Chemie und Pharmac. CXLXIX, 92) untersucht worden und haben sie erhalten:

a) *Basisch chromsaures Zinkoxyd* $=\dot{Zn}^2\ddot{Cr}+\dot{H}$ und $(\dot{Zn}^2\ddot{Cr})^2+3HO$. Mit dem *ersteren* Wassergehalt wird dasselbe erhalten, wenn man die Lösung von 3 Atomen Zinkvitriol mit der Lösung von 1 Atom neutralem chromsaurem Kali versetzt, wobei es sich als ein schöner, pomeranzengelber und leichter, aber pulveriger Niederschlag abscheidet, der nicht ganz unlöslich in Wasser ist und daher das Waschwasser fortwährend gelb färbt. Beim Erhitzen zersetzt es sich in Zinkoxyd und Chromoxyd. Und mit dem *zweiten* Wassergehalt erzeugt es sich, wenn man kohlensaures Zinkoxyd in Wasser suspendirt und eine Lösung von Chromsäure in Wasser unter Umschütteln zufügt, gerade bis sich dabei kein Aufbrausen mehr zeigt. Es ist dann ein gelbes und viel schwerlöslicheres Pulver, wie das vorhergehende. Setzt man mehr Chromsäure hinzu, so löst es sich leicht zu einer dunkelbraungelben Flüssigkeit auf, welche dann neutrales chromsaures Zinkoxyd enthält.

Ueberbasisch-chromsaures Zinkoxyd $=\dot{Zn}^4\ddot{Cr}+3HO$ entsteht, wenn man eine Lösung von Zinkvitriol in einen Ueberschuss von neutralem chromsauren Kali bringt und den Niederschlag durch wiederholtes Auskochen mit vielem Wasser völlig von Kali befreit. Er bildet ein schönes, gelbes, lockeres und feines Pulver.

Basisch-chromsaures Zinkoxyd-Kali enthält $5\dot{Zn}+1\dot{K}+4\ddot{Cr}+6HO$ und kann daher als $\dot{K}\dot{Zn}+4\dot{Zn}\ddot{Cr}+6HO$ oder als $(\dot{K}\ddot{Cr}+\dot{Zn}\ddot{Cr})+2\dot{Zn}^2\ddot{Cr}+6HO$ angesehen werden. Dieses Doppelsalz erzeugt sich, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd langsam in einen grossen Ueberschuss von neutralem chromsaurem Kali eingiesst und den Niederschlag sofort nur mit kaltem Wasser völlig auswäscht und trocknet. Es ist ein pomeranzengelbes Pulver.

Die beiden letzten Salze sind auch schon von Wöhler dargestellt, aber nicht analysirt worden.

Chromsaures Zinkoxyd-Ammoniak $=\dot{Zn}\ddot{Cr}+2NH^3+3HO$ ist von Bieler (Annal. der Chemie und Pharmac. CLI, 225) in gelben quadratischen Tafeln dargestellt worden.

Zincum boracicum. Als Büscher (Annal. der Chemie und Pharmac. CLI, 234) eine +60° warme Lösung von 1 Theil Borax in eine eben so warme Lösung von 3 Theilen Zinkvitriol eingoss, erzeugte sich ein weisser Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen auf 4 Atome Zinkoxyd 1 Atom Schwefelsäure und 7 Atome Wasser, aber keine Borsäure gebunden enthielt.

Als er dann aber umgekehrt eine warme Lösung von Zinkvitriol in eine warme Lösung von überschüssigem Borax eingoss, resultirte ein weisser Niederschlag, worin Büscher 38,58 Procent Zinkoxyd und 36,55 Procent Wasser fand, der also 24,87 Procent Borsäure enthalten muss, welche er nur qualitativ aber nicht quantitativ nachwies.

Als Büscher endlich dieses, offenbar basische borsaure Zinkoxyd zugleich mit 1/4 seines Gewichts Borsäure in Ammoniakliquor löste, die Lösung mit Alkohol überschichtete und ruhig stellte, setzten sich allmälig gut ausgebildete Krystalle ab, welche noch grösser wurden, wenn der Zusatz von Borsäure noch etwas vermehrt wurde. Diese Krystalle waren

Borsaures Zinkoxyd-Ammoniak, zusammengesetzt nach der Formel $\dot{Zn}\bar{\bar{B}}^2 + 2NH^3 + 6HO$. Das Salz verliert an der Luft rasch Ammoniak und verwittert. Büscher hat dieses Salz auch noch auf andere Weise dargestellt, nämlich durch Auflösen von kohlensaurem Zinkoxyd und Borsäure in Ammoniakliquor etc.

Cadmium. Cadmium.

Cadmium sulphuricum. In ähnlicher Art, wie im Vorhergehenden beim Zinkvitriol hat Müller (Annal. der Chem. u. Pharm. CXLXIX, 70) eine Verbindung des schwefelsauren Cadmiumoxyds mit Ammoniak darzustellen gesucht und auch leichter und regelmässig krystallisirt erhalten. Das schwefelsaure Cadmiumoxyd wurde in starkem Ammoniakliquor völlig aufgelöst und über die Lösung ein Ammoniak-haltiger absoluter Alkohol (wie beim Cuprum ammoniatum bekannt) geschichtet. Inzwischen hatte selbst nach mehrwöchigem ruhigen Stehen nur erst eine geringe Vermischung des letzteren mit der ersteren stattgefunden, welche nun durch Schütteln bewirkt wurde, wobei sich die neue Verbindung in Gestalt eines dickflüssigen Liquidums ausschied, welches sich im Laufe einiger Tage in ein krystallinisches Pulver verwandelte. Dann wurde die Mutterlauge davon abfiltrirt, das Krystallpulver kurze Zeit an der Luft liegen gelassen, in concentrirtem Ammoniakliquor wieder aufgelöst, die Lösung mit Ammoniak-haltigem absolutem Alkohol überschichtet und ruhig gestellt. Nun schied sich die neue Verbindung im Laufe einiger Tage in wohlausgebildeten, kurzen und sechsseitigen Säulen aus.

Diese Krystalle verwittern an der Luft leicht unter Verlust von Ammoniak zu einem weissen Pulver. Sie lösen sich leicht in Ammoniakliquor und in Salzsäure, aber durch Wasser werden sie

in sich auflösendes schwefelsaures Ammoniak und in ungelöst bleibendes basisches Salz verwandelt.

Bei der Analyse wurden die Krystalle nach der Formel $\dot{\mathrm{Cd}}\dddot{\mathrm{S}}+2\mathrm{NH}^3+2\bar{\mathrm{H}}\mathrm{O}$ zusammengesetzt gefunden, also analog wie die Verbindung von Zinkvitriol und wie bekanntlich auch die von Kupfervitriol mit Ammoniak, nur besitzen sie einen anderen Gehalt an Wasser.

Cuprum. Kupfer.

Cuprum sulphuricum. Bekanntlich wird eine Lösung von *schwefelsaurem Kupferoxyd* durch zweifach borsaures Natron blassgrün gefällt und dieser Niederschlag als der Formel $\dot{\mathrm{Cu}}\ddot{\mathrm{B}}^2$ entsprechend angenommen, aus dem man durch Wasser einen Theil der Borsäure ausziehen könne. Pasternack (Annal der Chemie und Pharmac. CLI, 227) hat nun gezeigt, dass der Niederschlag bei partieller Fällung eine sehr verschiedene Beschaffenheit besitzt. Fällt man die Lösung von 2 Theilen Kupfervitriol mit der Lösung von 1 Theil Borax, so erhält man einen Niederschlag, aus dem Wasser beim Waschen alle Borsäure auszieht, mit Zurücklassung eines hellblauen Pulvers, worin Pasternack auf 7 Atome Kupferoxyd 2 Atome Schwefelsäure und 8 Atome Wasser, aber keine Borsäure mehr fand. Als er darauf die von diesem Niederschlage abfiltrirte und noch Kupfervitriol enthaltende Flüssigkeit in eine heisse Lösung von noch 5 Theilen Borax eingoss, schied die bei der Vermischung klar gebliebene Flüssigkeit während des Erkaltens einen voluminösen blauen Niederschlag ab, welcher nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen nach der Formel $\dot{\mathrm{Cu}}^5\ddot{\mathrm{B}}^2+12\bar{\mathrm{H}}\mathrm{O}$ zusammengesetzt gefunden wurde. Wurde die davon abgeschiedene Flüssigkeit gekocht, so setzte sich wieder ein Niederschlag ab, der aber nicht analysirt worden ist. Dagegen hat Pasternack ein

Borsaures Kupferoxyd-Ammoniak $=\dot{\mathrm{Cu}}\ddot{\mathrm{B}}^2+2\mathrm{NH}^3+6\bar{\mathrm{H}}\mathrm{O}$ auf die Weise hergestellt, dass er gleiche Aequivalente essigsaures Kupferoxyd und Borax in Ammoniakliquor auflöste und die Lösung mit Alkohol überschichtet ruhig stellte. Das neue Salz setzte sich dann langsam in schön dunkelblauen rhombischen Tafeln daraus ab, welche durch Umkrystallisiren mit Ammoniakliquor noch schöner erhalten wurden. An der Luft verlieren dieselben so rasch Ammoniak, dass sie stark danach riechen und rasch verwittern.

Vom *Ammoniak* und *Kupfer* hat Jörgensen (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin II, 464) zwei Superjodide dargestellt und beschrieben:

a) *Ammoniak-Kupfer-Hexajodid* $=(\mathrm{NH}^3)^4\mathrm{Cu}+6\mathrm{J}+x\dot{\bar{\mathrm{H}}}$ wird erhalten, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd-Ammoniak auf $+50^\circ$ erhitzt, eine ebenfalls auf $+50^\circ$ erhitzte Lösung von Kaliumsuperjodat zusetzt und das warme Gemisch rasch

in eine Flasche filtrirt, die in einem Wasserbade von +50° steht. Nach einigen Stunden hat sich dann das neue Hexajodid in schönen braunen Krystallen daraus abgeschieden, welche wohl mit Wasser abgewaschen, aber nicht getrocknet werden können. Und

b) *Ammoniak-Kupfer-Tetrajodid* =$(NH^3)^4Cu+J^4$, welches sich erzeugt, wenn man unlösliches Kupferjodür =CuJ in einer erwärmten Lösung von Jod in Alkohol auflöst und die Flüssigkeit vorsichtig mit spirituösem Ammoniakliquor versetzt, wobei es sich schön und krystallinisch ausscheidet.

Plumbum. Blei.

Lithargyrum. In der Versammlung nord- und süddeutscher Apotheker am 14. Sept. 1868 zu Cassel theilte Herzog (N. Jahrbuch für Pharmac. XXX, 171) seine Erfahrung mit, dass die *Bleiglätte* häufigst *metallisches Blei* enthalte, und wurde diese Erfahrung dann auch von mehreren der anwesenden Collegen bestätigt. Nach Herzog bleibt das metallische Blei zurück, wenn man die Bleiglätte in Essigsäure auflöst, und Hartmann erklärte es für rentabel, wenn Droguisten die Glätte durch Schlämmen von dem metallischen Blei befreien würden. Albers schloss daran die Bemerkung, dass er in der Bleiglätte stets Kupfer gefunden habe, was aber schon lange bekannt ist.

Ebenso hat auch Vogel (Buchn. N. Repert. XVIII, 22) das metallische Blei in der Bleiglätte gefunden und den Gehalt daran in einer Probe von derselben zu 6,1 Procent bestimmt, welche ansehnliche Menge beim Auflösen in Essigsäure zurückblieb. Dieses metallische Blei konnte er schon in Gestalt von kleinen Kügelchen bemerken, als er die Glätte auf Papier dünn ausbreitete und dann mit einer Loupe betrachtete. Durch Schlämmen mit Wasser konnte Vogel diesen Gehalt bis zu 0,34 Procent und durch Schlämmen mit Alkohol auf eine verschwindend geringe Spur vermindern, in Folge dessen er das von Hartmann angegebene Schlämmen als sehr geeignet betrachtet, um die Bleiglätte einfach anwendbar zu machen, wo der Gehalt an metallischem Blei hinderlich und nachtheilig werden kann, und Vogel ist selbst der Meinung, dass dieses Schlämmen bereits in einigen Drogueriegeschäften angewandt werde, weil er aus einem Handlungshause in München eine präparirte Glätte bekam, worin er kaum $1/2$ Procent metallisches Blei fand.

Hierdurch veranlasst hat Rump (Buchn. N. Repert. XVIII, 347) einige der besten Handelssorten von deutscher und englischer Bleiglätte durch Auflösen in Essigsäure auf metallisches Blei geprüft, darin aber nur 9 Promille von demselben auffinden können, welcher Gehalt seiner Ansicht nach bei der Anwendung nicht störend werden könne und wohl schon immer dagewesen sey. Wenn man daher bis zu 18 Procent metallisches Blei darin gefunden zu haben angebe, so glaubt Rump darin einen Druckfehler zu erblicken, indem man wohl $8/10$ Procent habe schreiben wollen.

In ganzer englischer Bleiglätte, welche fast frei von Kupfer war, fand Rump 1/4 Procent schwefelsaures Bleioxyd, in Folge dessen er der Ansicht ist, dass man sie vielleicht aus einem bei anderen Processen gewonnenem schwefelsaurem Bleioxyd erzielt haben könne.

Müller (Archiv der Pharm. CXC, 27) hat in einer aus Berlin bezogenen Bleiglätte erhebliche Mengen von metallischem Blei gefunden, während sich die sonst noch von ihm untersuchten Proben des Handels frei davon zeigten.

Wittstein (Vierteljahresschrift XVIII, 579) bemerkt zu diesen Mittheilungen sehr richtig, dass sich Jeder, wer in den Hütten die Gewinnung der Bleiglätte bei dem Abtreiben des Blei's vom Silber mit angesehen habe, vielmehr darüber wundern werde, wenn man kein metallisches Blei darin fände, als wenn es sich darin zeige, und dass die früheren Hüttenarbeiter die grosse Geschicklichkeit verstanden hätten, eine metallfreie Bleiglätte zu erzielen, sucht er mit seiner Erfahrung zu documentiren, dass er bei der häufigen Bereitung des Bleiglättpflasters niemals auf dem Boden des fertigen Pflasters einen Regulus von metallischem Blei bemerkt hätte. Aber davon, dass ein solcher Gehalt gegenwärtig vorkommt, hat er sich durch Prüfung zweier Proben von Bleiglätte, welche beim Auflösen in Essigsäure 1,25 und 3,10 Procent metallisches Blei zurückliessen, selbst zu überzeugen Gelegenheit gehabt, und er folgert daraus, dass den gegenwärtigen Hüttenarbeitern die frühere Kunstfertigkeit abhanden gekommen seyn müsse. Die Angabe von 18 Procent betrachtet er jedoch, gleichwie Rump, als einen Druckfehler.

Liquor Plumbi subacetici. Bekanntlich kann man einen durch Kupfer grün gefärbten *Bleiessig* durch metallisches Blei wohl vom Kupfer befreien und dadurch farblos machen, was aber immer sehr langsam geschieht und meist auch nur unvollkommen glückt. Schröder (Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1869. S. 328) hat nun gefunden, dass die Abscheidung des Kupfers eben so einfach und rasch wie vollkommen bewirkt werden kann, wenn man den Bleiessig zum Sieden erhitzt und vorsichtig ein wenig Syrupus simplex hineintropft. — Dieses Verfahren dürfte wohl zulässig erscheinen, wenn man nicht zu viel Zucker hineintropft. Die Entfernung scheint darin zu bestehen, dass das Kupferoxyd reducirt und abgeschieden wird.

Die Ursache, warum der *Bleiessig* auch bei Anwendung von gleich vielem Bleizucker, Bleiglätte und Wasser nicht immer ein richtiges, sondern häufig zu niedriges spec. Gewicht zeigt, liegt nach Hennig (Pharmac. Centralhalle X, 162) in einer zu lange fortgesetzten Digestion mit der nach allen Vorschriften stets überschüssig vorhandenen Bleiglätte. Der weisse Schlamm, welcher von nicht präparirter Bleiglätte von Vorn herein ausgeschieden wird, ist allerdings kohlensaures Bleioxyd, aber er vermehrt sich allmälig sehr bemerkbar, wenn man, nachdem die Erzeugung des

richtigen Bleiessigs völlig stattgefunden hat, die Digestion mit der noch vorhandenen Bleiglätte fortsetzt und zwar dadurch, dass dieser Ueberschuss mit dem in der Flüssigkeit vorhandenen leichtlöslichem basischen Salz ($\dot{P}b^3\bar{A}^2$) ein noch basischeres und ungleich schwerer lösliches Salz erzeugt, welches sich in dem Maasse seiner Bildung als weisser Schlamm ausscheidet und in gleichem Verhältniss den Liquor specifisch leichter zurücklässt. Hennig schlägt daher vor, den Bleizucker mit der vorschriftsmässigen Menge von Bleiglätte und Wasser in einer verschlossenen Flasche 24 Stunden lang unter häufigem Durchschütteln stehen zu lassen und dann zu filtriren.

Da aber unter diesen Umständen nach den 24 Stunden die Verwandlung des ganzen Bleizuckers $= \dot{P}b\bar{A}$ in $\dot{P}b^3\bar{A}^2$ noch nicht völlig vor sich gegangen seyn könnte, so erscheint es doch sicherer, wenn man präparirte Bleiglätte im richtigen Atomverhältnisse anwenden und bis zu ihrer Lösung digeriren wollte. Unter präparirter Bleiglätte ist eine sonst gute käufliche Glätte zu verstehen, worin man durch angemessenes Erhitzen das immer mehr oder weniger darin vorkommende kohlensaure Bleioxyd in reines Bleioxyd verwandelt hat. Bei einer solchen sind dann nur unvermeidliche fremde Einmischungen (Kieselerde, Antimonoxyd etc.) auszugleichen, deren Quantität man ja jedesmal leicht in einer angekauften grösseren Partie von Bleiglätte bestimmen und abziehen könnte. Allemal 200 Theile krystallisirten Bleizuckers fordern zur Verwandlung in $\dot{P}b^3\bar{A}^2$ genau 59 Theile reines Bleioxyd. Die Preuss. Pharmacopoe verlangt auf 3 Theile Bleizucker 1 Theil präparirter Bleiglätte oder auf jene 200 Theile Bleizucker $66^2/_3$ Theile Bleiglätte, also jedenfalls zu viel, indem darin doch nicht wohl $7^2/_3$ Theile fremder Stoffe vorkommen dürften.

Das rationellste, einfachste und sicherste Verfahren dürfte aber wohl darin bestehen, dass man den Bleizucker erhitzt, bis er geschmolzen ist und sich darauf in wenig stärkerer Hitze zu einer dem Alumen ustum ähnlichen weissen, trocknen und porösen Masse aufgebläht hat. Unter Verlust des Krystallwassers und $^1/_3$ seiner Essigsäure hat er sich dann genau in $\dot{P}b^3\bar{A}^2$ verwandelt, woraus man jeder Zeit durch Lösen in Wasser das Präparat von verlangter Stärke herstellen könnte.

Cerussa alba. Die beim *Bleiweiss* wohl schon oft bemerkte röthliche Färbung ist von Baker (Polyt. Journ. 1869 S. 1111) genauer untersucht worden. Als er schon früher in einem solchen Bleiweiss etwas Kupfer gefunden hatte, glaubte er die Färbung davon ableiten zu können, aber da ihm nachher ein röthlich gefärbtes Bleiweiss vorgekommen war, welches kein oder nur Spuren von Kupfer enthielt, hat er die Ursache davon weiter verfolgt und in einem Gehalt an Silber erkannt. In einer noch weissen Bleiweissprobe fand er 0,0005 und in der röthlich gewordenen 0,0058 Procent Silber, und um sich davon zu überzeugen, dass dieses Silber

die Ursache der röthlichen Färbung ist, versetzte er das Blei, welches die weiss gebliebene Probe geliefert hatte, mit ein wenig Silber, liess sich dann Bleiweiss daraus erzeugen, und das Resultat bestand darin, dass, wenn 20 Centner des Blei's mit ½ Unze Silber versetzt worden waren, das daraus erzielte Bleiweiss nur an den Ecken, dagegen, wenn die 20 Centner mit 1½ Unzen Silber versetzt gewesen waren, ganz gleichmässig röthlich wurde.

Baker glaubt annehmen zu können, dass das Silber in dem röthlichen Bleiweiss metallisch vorkomme, weil dasselbe unter den zur Bereitung von Bleiweiss nöthigen Umständen sich nicht oxydire, und weil sowohl die Farbe der mit Silbersalzen dargestellten Photographien, als auch die Thatsache, dass ein Lichtstrahl, welcher 10 Mal von einer polirten Silberfläche reflectirt werde, sehr deutlich eine röthliche Färbung besitze, dafür sprächen.

Bismuthum. Wismuth.

Bismuthum metallicum. Zur Abhülfe des Mangels und hohen Preises dieses Metalls scheint eine neue Quelle in Peru aufgefunden zu seyn, wenigstens hat Sticht zu Brooklyn bei New-York eine Probe von diesem Metall an Wittstein (dessen Vierteljahresschrift XVIII, 560) gesandt, welches in jüngster Zeit aus Peru in den nordamerikanischen Handel gekommen war. Wittstein hat diese Probe analysirt und darin gefunden:

Wismuth	93,372
Antimon (mit wenig Zinn)	4,570
Kupfer (mit wenig Eisen)	2,058

Nach diesem Resultat verdient diese Wismuthsorte offenbar alle Beachtung, indem es nicht allein das im vorigen Jahresberichte S. 250 erwähnte australische Wismuth weit übertrifft, sondern selbst dem Wismuth aus dem sächsischen Erzgebirge vorgezogen werden muss, gerade weil *Arsenik* und *Schwefel* gänzlich darin fehlen, und weil die darin vorhandenen anderen Metalle seiner Anwendung zu Bismuthum subnitricum gar kein Hinderniss in den Weg stellen, Antimon und Zinn nicht, weil sie von der Salpetersäure nicht mit aufgelöst werden, und Kupfer und Eisen nicht, weil sie beim Fällen mit Wasser in der Flüssigkeit und bei einem etwaigen Krystallisiren in der Mutterlauge bleiben.

In Folge der im vorigen Jahresberichte S. 250 mitgetheilten Verhandlungen über ein reines Wismuthmetall theilt Wood (Pharmac. Journ. and Transact. 2. Ser. X, 349 und 396) mit, dass Johnson & Matthey ein chemisch reines Wismuth bereiten und liefern können.

Als ein einfaches *Reagens* auf Wismuth bezeichnet Schroeder (Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1869 S. 328) die *Phosphorsäure*, weil sie selbst in sehr sauren Flüssigkeiten mit den stärksten Säuren das Wismuth völlig ausfälle. — Allein wird eine solche Fällung aber doch wohl nicht ausschliesslich Wismuth con-

statiren, da bekanntlich noch viele andere Basen dadurch gefällt werden.

Bismuthum subnitricum praecipitatum. Die in den Jahresberichten für 1866 S. 231 und für 1868 S. 252 angegebene sehr einfache und mehrseitig bestätigt gefundene Methode von Loos, um aus einer Lösung von arsenikhaltigem Wismuth zur Bereitung des genannten Präparats das Arsenik völlig abzuscheiden, soll nach Manassewitsch (Pharmac. Zeitschrift für Russland VIII, 92) nur dann vollkommen glücken, wenn die Quantität des Arseniks keine zu grosse ist. — Sollte das Verfahren aber auch in dem Falle, wo viel Arsenik vorhanden ist, nicht eben so gut zum Ziele führen, wenn man durch das Wasser eine entsprechend grössere Menge vorabfällen würde?

Die S. 198 dieses Berichts nach Biltz abgehandelte Prüfungsweise der Antimonpräparate hat derselbe (Archiv der Pharmacie CXC, 25) auch zur Prüfung dieses Präparats auf Arsenik in folgender Art mit sicherem Erfolg angewandt:

Man kocht das Präparat mit einem Ueberschuss von Natronlauge, bis nur noch Wismuthoxyd zurück ist und sich eine Lösung von salpetersaurem und, wenn vorhanden, arseniksaurem Natron erzeugt hat. Diese Lösung wird abfiltrirt und dann eben so nach S. 199 weiter behandelt, wie die durch Verpuffen der Antimonpräparate mit salpetersaurem Natron, Auflösen und Filtriren erhaltene Flüssigkeit. Sie wird also mit Salpetersäure übersättigt und mit salpetersaurem Silberoxyd und Ammoniak der dort beschriebenen sogenannten Ringprobe unterworfen.

Hieran schliesst Biltz die Bemerkung, dass er das käufliche arsenikhaltige Wismuth durch das weder schwierige noch kostspielige Zusammenschmelzen mit Salpeter (Jahresb. für 1868 S. 251) oft und zu seiner Zufriedenheit von dem Arsenik frei erhalten habe, so dass er in einem daraus bereiteten Bismuthum subnitricum nach der vorstehenden Prüfung keinen Arsenik mehr habe entdecken können.

In dem Bismuthum subnitricum hat man ferner wohl schon häufig kleine Mengen von Chlor in Gestalt von Wismuthoxychlorid gefunden, wenn die zur Lösung des Wismuths angewandte Salpetersäure nicht völlig rein war, aber Lemoine (Journ. de Pharm. et de Ch. 4. Ser. IX, 357) hat in einer grossen Anzahl von Proben dieses Präparats des französischen Handels bis zu 23,85 Proc. Wismuthoxychlorid gefunden, und ist er daher der Ansicht, dass man in den Fällen, wo der Gehalt geringer war, zur Lösung des Wismuths die käufliche rohe Salpetersäure angewandt habe, dass man aber in den Fällen, wo der Gehalt grösser war, um dadurch wahrscheinlich zu seyn, zur Fällung entweder Salzsäure oder Chlornatrium mit angewandt hätte. Sollte man jedoch nicht auch zur Erleichterung der Auflösung des Wismuths der Salpetersäure einen Zusatz von Salzsäure gemacht haben?

Dass man dieses Wismuthoxychlorid in dem Präparate sehr leicht durch Auflösen in Salpetersäure und Versetzen mit salpetersaurem Silberoxyd entdecken und nach dem erzeugten Chlorsilber quantitativ bestimmen kann, bedarf wohl kaum erwähnt zu werden.

Die im vorigen Jahresberichte S. 258 angegebene Prüfung dieses Präparats auf phosphorsauren Kalk von Roussin und Redwood ist von Hornsby (Pharmac. Journ. and Transact. 2. Ser. X, 347) einer experimentellen Nachprüfung unterworfen und dabei als ganz unbrauchbar befunden worden, weil die Mischung kalt wohl klar erhalten wird, aber beim Erhitzen reichlich ein basisches Wismuthsalz absetzt. Eine bessere Prüfung hat er nicht an die Stelle gesetzt. Ist es aber nicht einfach und sicher genug, wenn man das Präparat in Salpetersäure löst, aus der Lösung das Wismuth durch Schwefelwasserstoff fällt und in dem Filtrat durch bekannte Reagentien sowohl Kalk als Phosphorsäure sucht?

Bismuthum valerianicum. In einer schönen Arbeit über das in neuester Zeit als ein werthvolles Heilmittel sehr in Aufnahme gekommene *valeriansaure Wismuthoxyd* hat C. Schacht (Archiv der Pharmac. CLXXXIX, 193—201 und 235) nachgewiesen, dass die davon im Handel vorkommenden Proben eine ungewöhnlich verschiedene, daher grosse Unaufmerksamkeit verrathende und in der Folge durchaus nicht mehr zu billigende Zusammensetzung besitzen, und dass auch die Angaben von Verfassern guter Vorschriften noch einige Irrthümer involviren. Um über die Resultate seiner Versuche möglichst kurz und klar referiren zu können, will ich hier zunächst die procentische Zusammensetzung von Verbindungen zwischen Wismuthoxyd, Valeriansäure und Wasser vorführen, denen rationelle Formeln in der Art entsprechen, um eine davon für die medicinische Anwendung wählen und einführen zu können, nämlich:

	$\dddot{\bar{B}}i^{3}\bar{V}l^{2}+4\dot{H}$	$\dddot{\bar{B}}i^{2}\bar{V}l+3\dot{H}$	$\dddot{\bar{B}}i^{2}\bar{V}l+2\dot{H}$	$\dddot{\bar{B}}i\bar{V}l+2\dot{H}$
Wismuthoxyd	75,80	79,46	80,69	67,62
Valeriansäure	20,27	15,91	16,17	27,13
Wasser	3,93	4,63	3,14	5,25

zugleich aber auch, um damit die Resultate der Analysen von 6 Handelsproben auch wissenschaftlich vergleichen zu können. Zur Beurtheilung genügte es, in denselben nur den Gehalt an Wismuthoxyd und bei einigen auch den an Wasser zu bestimmen, und aus der folgenden Uebersicht, worin ich nur die Mittelzahlen der wenigstens 2, aber auch 3 Mal wiederholten Analysen von einerlei Probe aufnehme, ersieht man die Procente derselben:

	a	b	c	d	e	f	g
Wismuthoxyd	66,45	69,58	72,55	83,0	81,94	62,39	63,56
Wasser	1,73	5,31	7,59	—	—	—	6,19

woraus man erfährt, dass der Wismuthgehalt darin bis zu 20 Procent differirt und bei keiner derselben einer wahrscheinlichen Formel entspricht. Die Probe a betraf Schacht's eignen Vorrath; die unter b war aus der Königlichen Hofapotheke in Berlin, die

unter c rührte von S. D. Riedel in Berlin, die unter d von Witte in Rostock, die unter e von E. Schering in Berlin, die unter f von Merck in Darmstadt und die unter g von Trommsdorff in Erfurt her.

Die grosse Differenz sucht Schacht mit der Annahme zu erklären, dass die Valeriansäure darin mehr oder weniger durch andere organische Säuren substituirt seyn könne (in diesem Falle dürfte wohl die Buttersäure — Jahresb. für 1846 S. 90 — eine Hauptrolle spielen), und dass zur Bereitung wohl meist die nicht zu empfehlende Vorschrift der Pharmacopoea Germaniae gewählt worden sey (man kann auch wohl noch specieller hinzufügen durch einen verschiedenen Gehalt an beigemengtem freiem Wismuthoxyd oder Wismuthoxydhydrat, worauf der ungleiche Wassergehalt hindeutet). Eine absichtliche Verfälschung mit phosphorsaurem Kalk etc. ist Schacht nicht vorgekommen.

Hierauf wendet Schacht sich zur Mittheilung der Resultate, welche er sowohl bei der Selbstbereitung dieses Präparats nach den Vorschriften der Pharmacopoea Germaniae, von Wittstein und von Duflos, als auch bei der Prüfung der danach erhaltenen Producte bekommen hat. Er hat dabei nur künstliche Valeriansäure in Anwendung gebracht, will aber auch noch die Versuche mit natürlicher Valeriansäure wiederholen und die Resultate davon demnächst mittheilen. Auch wandte er dabei die künstliche Valeriansäure in Gestalt von Monohydrat $=\dot{H}\bar{V}l$ an, nicht das gewöhnliche ölige Trihydrat $=\dot{H}^3\bar{V}l$ (Jahresb. für 1845 S. 151).

1. Die Vorschrift der Pharmacopoea Germaniae ist aus Duflos chemischem Apothekerbuch von 1857 S. 590 entlehnt, zufolge welcher man das aus 12 Theilen Bismuthum subnitricum mit 3 Theilen Kalilauge erzielte Wismuthoxydhydrat als feuchten Brei mit 4 Theilen Valeriansäure $=\dot{H}\bar{V}l$ unter häufigem Durchrühren 24 Stunden lang maceriren lassen und die Masse dann in gelinder Wärme zur Trockne abdunsten soll. Das Product ist ein *amorphes* Pulver, welches nach Duflos der Formel $\ddot{B}i\bar{V}l+2\dot{H}$ entspricht und demnach 67,64 Procent Wismuthoxyd und 5,25 Procent Wasser enthalten müsste, aber das von Schacht danach bereitete Präparat wies 78,78 Procent Wismuthoxyd und 0,96 Procent Wasser aus und entspricht daher keiner der obigen 4 Formeln. Ein ähnliches Product bekam Schacht, als er ein durch kohlensaures Ammoniak ausgefälltes kohlensaures Wismuthoxyd mit überschüssiger Valeriansäure $=\dot{H}\bar{V}l$ behandelte, indem er darin 78,56 Procent Wismuthoxyd fand.

2. Die Vorschrift, welche Wittstein früher (Jahresb. f. 1846 S. 113) gab, hat er in seiner „Anleitung zur Darstellung und Prüfung chemischer und pharmaceutischer Präparate 1867 S. 250 dahin abgeändert, dass man 4 Theile Bismuthum subnitricum unter Reiben und mit allmälig zugefügter Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht (etwa 16 Theile) in 24 Theilen reinem Wasser zur völligen Lösung bringen, dieselbe mit 1$^1/_6$ Theil Valeriansäure $=\dot{H}^3\bar{V}l$

vermischen und nun so lange mit gepulvertem oder in Wasser aufgelöstem krystallisirten kohlensauren Natron (etwa 12 Theile) versetzen soll, bis die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirt. Der amorphe Niederschlag wird dann völlig ausgewaschen und in gelinder Wärme getrocknet, wobei er schuppig krystallinisch wird und etwa 6 Theile zurücklässt.

Wittstein hat dieses Product nach der Formel $\dddot{Bi}^3\bar{Vl}^2+4\dot{H}$ zusammengesetzt gefunden, aber Schacht hat dasselbe wiederholt streng nach Vorschrift bereitet und darin bei den Analysen einen Gehalt von 79,08 bis 79,38 Proc. Wismuthoxyd und 2,41 bis 2,43 Proc. Wasser gefunden, welche Resultate keinesweges jener Formel von Wittstein, aber völlig auch keiner der oben angeführten rationellen Formeln entsprechen. Als aber Schacht dann in der Meinung, dass bei dem Operiren nach Wittstein vielleicht ein mechanischer Umstand, namentlich die schwer zu erreichende gleichförmige Mischbarkeit der Valeriansäure mit der sauren Wismuthlösung, die Bildung einer ganz scharf begrenzten Verbindung verhindere, die Valeriansäure in Alkohol löste, diese Lösung mit der sauren Wismuthlösung vereinigte und nun erst das kohlensaure Natron hinzufügte, bekam er ein Präparat, welches 80,23 Procent Wismuthoxyd und 2,81 Procent Wasser enthielt, mithin völlig der Formel $\ddot{Bi}^2\bar{Vl}+2\dot{H}$ entsprach. Dieses Präparat schied sich, wenn alle Flüssigkeiten vor der Fällung filtrirt waren, und wenn das kohlensaure Natron gerade bis zur völligen Ausfällung zugesetzt wurde, amorph ab, verwandelte sich dann aber rasch in mikroscopische büschelförmig vereinigte Krystallnadeln, welche ohne alle Zersetzung völlig mit heissem Wasser ausgewaschen und dann getrocknet werden konnten.

3. Die Methode endlich, welche Duflos in seinem „Deutschen Apothekerbuche von 1867 S. 599" angegeben hat, besteht darin, dass man einerseits 16 Theile Bismuthum subnitricum in einer Porcellanschale mit Wasser zu einem dünnen feinen Brei verreibt, anderseits 4½ Theil Valeriansäure $=\dot{H}^3\bar{Vl}$ und 6 Theile krystallisirtes kohlensaures Natron in Wasser löst, diese gemeinschaftliche Lösung jenem Brei innig einrührt, die ganze Mischung eine Zeitlang unter öfterem Durchrühren in mässiger Wärme digeriren lässt, nun abfiltrirt, völlig auswäscht und trocknet. Das Product, welches wenig mehr als das angewandte Bismuthum subnitricum beträgt, ist ein ebenfalls krystallinisches Pulver, welches bei der Analyse von einer Bereitung 79,03 bis 78,94 Procent Wismuthoxyd und 3,28 Procent Wasser, und von einer anderen Bereitung 79,76 bis 79,04 Procent Wismuthoxyd und 4,19 Procent Wasser herausstellte, also Resultate, welche völlig befriedigend der Formel $\ddot{Bi}^2\bar{Vl}+3\dot{H}$ entsprechen; während Duflos dafür die Formel von Wittstein $=\ddot{Bi}^3\bar{Vl}^2+4\dot{H}$ angenommen hat, wie es scheint ohne Analyse des Präparats.

Schacht erklärt die Bereitungsweise des valeriansauren Wismuthoxyds von Duflos für die beste und zur Aufnahme in Phar-

macopoeen geeignetste, weil man nach derselben das Präparat immer eben so einfach wie sicher von gleicher Zusammensetzung erhalte.

In Bezug auf Duflos Bereitungsweise hat Schacht noch gefunden, dass, wenn man eine klare Lösung von 2 Theilen Bismuthum subnitricum in 12 Theilen Salpetersäure von 1,18 spec. Gewicht und 12 Theilen Wasser mit einer concentrirten Lösung von neutralem valeriansauren Natron versetzt, kein Niederschlag, sondern nur eine Trübung von sich ausscheidender Valeriansäure erfolgt (Righini — Jahresb. für 1846 S. 92 — wollte einen als Bismuthum valerianicum verwendbaren Niederschlag erhalten haben), dass sich aber, wenn man dann noch kohlensaures Natron hinzufügt, ein krystallinischer Niederschlag erzeugt, der sofort zu einer zähen und amorphen Masse zusammensintert, welche nach 12stündigem Stehen hart und brüchig wird, und welche nach dem Abgiessen der sauer gewordenen Lauge, Auswaschen und Trocknen einen Gehalt an 78,62 Procent Wismuthoxyd besitzt, wogegen Schacht, wenn er nach dem geraden Ausfällen dieses Products noch überschüssiges kohlensaures Natron zusetzte, ein Präparat bekam, welches nur 70,12 Procent Wismuthoxyd enthielt, in Folge dessen das überschüssige Natronsalz, wie schon Wittstein beobachtete, auf das bereits gefällte Wismuthsalz zersetzend wirkt (wegen des geringeren Gehalts an Wismuthoxyd aber wohl nur mit der Annahme erklärlich, dass Valeriansäure weggenommen und durch Hydratwasser ersetzt wird).

Man kann übrigens wohl noch fragen, warum die Pharmacopoea Germaniae das Valeriansäure-Monohydrat $= \dot{H}\bar{V}l$ vorschreibt, in Folge dessen offenbar auch Schacht dasselbe zu den obigen Versuchen angewandt hat. Für die Bereitung von Atropinum valerianicum ist dasselbe allerdings wohl durchaus erforderlich (Jahresb. für 1859 S. 125), aber für alle übrigen pharmaceutischen Verwendungen, namentlich für die Bereitung von Bismuthum valerianicum dürfte das viel leichter und billiger herstellbare Trihydrat $= \dot{H}^3\bar{V}l$ sicher dieselben Dienste leisten, wenn man davon $11^3/_4$ Theile anstatt 10 Theile von dem Monohydrat anwendet (S. 288).

Stannum. Zinn.

Stannum metallicum. Eine eigenthümliche Veränderung in der Structur des *Zinns* in Blöcken ist von Fritzsche (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin II, 112) beobachtet worden. Es waren Blöcke von Bankazinn, welche während des kalten Winters von $1867/_8$ der freien Luft ausgesetzt gelegen hatten und unter Aufblähung ganz oder nur theilweise stänglich krystallinisch geworden waren. Einige waren auch in grössere und kleinere, dieselbe Structur zeigende Stücke und selbst zu einem krystallinisch körnigen Pulver zerfallen. Diese krystallischen Gebilde waren matt und nicht metallglänzend, während in den Blöcken

entstandene hohle Räume eine metallglänzende Oberfläche hatten. Eine ähnliche Veränderung in der Structur ist auch in Petersburg an einem Rohr von Zinn beobachtet worden, und glaubt Fritzsche annehmen zu können, dass sie durch eine anhaltende starke Kälte herbeigeführt werde.

Hydrargyrum. Quecksilber.

Hydrargyrum metallicum. Nach der Schweiz. polytechnischen Zeitschrift 1869 S. 80 sind im Jahre 1866 an metallischem Quecksilber gewonnen in

Almaden in Spanien	32400	Flaschen
Idria	7225	„
Californien	35150	„
Neu-Idria	6045	„
Seemine	2080	„
Guadeloupe	1654	„
Teufelsberg	80	„
Kleineren europäischen Werken	2500	„

woraus folgt, dass in Californien bereits mehr Quecksilber erzielt wird als wie in Europa.

Unguentum Hydrargyri cinereum. Van der Auwermeulen (Journ. de Pharm. d'Anvers XXV, 20) hat die gewiss allen Pharmaceuten erfreuliche Entdeckung gemacht, dass, wenn man auf allemal 100 Theile Quecksilber, ausser dem Fett, einen Zusatz von 5 Theilen Brunnenwasser macht, ein nur wenige Minuten langes Reiben hinreicht, um das Quecksilber vollständig zu tödten und die Salbe fertig zu haben. Die so hergestellte Salbe soll ihre Farbe wenigstens 4 Monate lang ganz unverändert beibehalten.

Diese Angabe verdient auf ihre Richtigkeit nachgeprüft zu werden und, zeigt sie sich richtig, so dürften Aerzte auch wohl noch ihre Zustimmung zu diesem Wasserzusatz zu geben haben.

Chloretum hydrargyricum. Das Verhalten des *Quecksilberchlorids* = HgCl gegen einfach- und zweifach-kohlensaures Natron unter verschiedenen Umständen ist von Biltz (Archiv der Pharm. 2. R. CXL, 202) sehr genau erforscht worden mit Resultaten, auf welche derselbe die S. 248 angeführte Prüfung des Natronbicarbonats gegründet hat, und welche ich hier vorlegen will.

a. Versetzt man die Lösung von 1 Atom Quecksilberchlorid mit der Lösung von 1 Atom *einfach-kohlensaurem* Natron, so erhält man einen braunrothen Niederschlag, der ein Gemisch von Quecksilberchlorid und Quecksilberoxychlorid ist, und in der Lösung hat sich dann Natronbicarbonat erzeugt.

b. Versetzt man dagegen die Lösung von 1 Atom Quecksilberchlorid mit der Lösung von 1 Atom *zweifach-kohlensaurem* Natron, so schlägt sich hochrothes und krystallinisches Quecksilberoxychlorid nieder.

c. Versetzt man endlich die Lösung von 1 Atom Quecksilberchlorid mit einer Lösung von *einfach-* und *zweifach-kohlensaurem* Natron zu gleichen Atomen in der Menge, dass dieselbe 1 Atom Natron (also halb zu $\dot{N}a\ddot{C}$ und halb zu $\dot{N}a\ddot{C}^2$ gesättigt) auf 1 Atom Sublimat enthält, so wird ein Niederschlag erhalten, der ein Gemenge von dem in a und in b ist.

In allen 3 Fällen bleibt eine erhebliche Menge von Quecksilber in der Flüssigkeit, weil die Disposition zur Bildung von Quecksilberoxychlorid viel Chlor in den Niederschlag führt, und das erzeugte doppelt-kohlensaure Natron eine entsprechende Menge von kohlensaurem Quecksilberoxyd in Lösung zu halten vermag.

Während die hier erwähnten Kräfte sich bei den obigen 3 Mischungen in gleichen Atomverhältnissen das Gleichgewicht halten, wird durch Vermehrung des Natronbicarbonats die Löslichkeit des kohlensauren Quecksilberoxyds erhöht und dagegen die Bildung des Quecksilberoxychlorids unterdrückt. Die durch letzteres erzeugten characteristischen Trübungen und Absätze erscheinen daher im gleichen Grade abnehmend geringer und langsamer, wie die Quantität von Natronbicarbonat vergrössert wird, und endlich gar nicht mehr, wenn die Menge davon auf ein gewisses Quantum vermehrt worden ist.

Dieses Ausbleiben einer Fällung wird auch, wie schon S. 249 erwähnt worden, unter allen Umständen durch eine gewisse Menge von Chlornatrium bewirkt, weil dasselbe die Niederschläge aufzulösen vermag.

Die Anwendung dieser Thatsachen auf die Prüfung des Natronbicarbonats beruht also darauf, dass gewisse nach Gewicht bestimmbare Mengen von Kohlensäure, Natron und Quecksilberchlorid entweder sofort braunrothe Niederschläge, oder erst langsam erscheinende hochrothe krystallinische Ausscheidungen, oder noch später eintretende schwarzrothe Krystallisationen hervorbringen, welche Gewichts- und Zeit-Verhältnisse bei der S. 249 angeführten Prüfungsmethode gehörig realisirt worden sind.

Jodetum hydrargyricum. Das *rothe Quecksilberjodid* kann sich, wie Oppenheim (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin II, 571) gefunden hat, in analoger Art, wie mit anderen Jodiden und Chloriden, auch mit Quecksilberbromid zu

Jodbromquecksilber $= HgJ + HgBr$ vereinigen, und entsteht diese Verbindung 1) wenn man beide Haloidsalze zu gleichen Atomen in Aether oder Aceton auflöst und verdunsten lässt; 2) wenn man 2 Atome Quecksilberbromid in Aceton auflöst und die Lösung mit 1 Atom Aethyljodür versetzt, dabei natürlich unter Erzeugung von Aethylbromür, und 3) wenn man 2 Atome Quecksilberbromid in Aceton löst und 1 Aequivalent Jod zufügt, unter Bildung eines gebromten Acetons.

Aus den Lösungen schiesst das neue Doppelsalz in schönen gelben Schuppen an, die sich unverändert sublimiren lassen, in Aether lösen und daraus unverändert wieder anschiessen. Sie lö-

sen sich auch in Jodkalium und in Aceton, aus der Lösung schlägt Schwefelwasserstoff das Quecksilber als Schwefelquecksilber nieder und die Flüssigkeit enthält dann sowohl Jodwasserstoff als auch Bromwasserstoff.

Setzt man bei der Bereitung mehr Jod zu, wie zur Erzeugung dieses Doppelsalzes erforderlich ist, so schiessen aus der Mutterlauge zuletzt hellere oder dunklere *rothe* Krystalle an, welche nur Quecksilberjodid sind und eine quadratische Krystallform besitzen.

Argentum. Silber.

Argentum nitricum. Zur Bereitung des *salpetersauren Silberoxyds* gibt Apotheker Palm zu Taschkent im asiatischen Russland (Pharmac. Zeitschrift für Russland VIII, 461) eine Bereitungsweise aus kupferhaltigem Silber an, welche meines Wissens schon lange von Fabrikanten angewandt wird, und welche sich darauf gründet, dass salpetersaures Silberoxyd in starker Salpetersäure unlöslich, wenigstens höchst schwer löslich ist, während salpetersaures Kupferoxyd sich leicht darin auflöst.

Palm löst demnach das kupferhaltige Silber (als welches ihm dort die mehrere Procente Kupfer enthaltenden bucharischen Silbermünzen zu Gebote stehen) in Salpetersäure, verdunstet die filtrirte Lösung bis zur Consistenz eines Oels und vermischt dieses Liquidum mit reiner concentrirter Salpetersäure, bis dadurch keine Ausscheidung mehr stattfindet. Die Ausscheidung ist nun krsytallinisches salpetersaures Silberoxyd, was man abtropfen lässt und mit Salpetersäure wäscht, bis alle kupferhaltige Lauge davon entfernt ist und man rein weisses, kupferfreies Silbersalz vor sich hat. Die Salpetersäure dazu muss wenigstens 1,25 spec. Gewicht haben, und besser ist es, wenn sie stärker ist. Das Abdunsten der ursprünglichen Lösung darf nicht bis zur Trockne getrieben werden, weil sich das Silbersalz sonst viel schwieriger mit der Salpetersäure rein waschen lässt.

Nach Palm soll die abgeschiedene kupferhaltige Lauge und die zum Waschen angewandte Salpersäure kein Silber enthalten, aber er gibt nicht an, ob er dieses auch wirklich geprüft hat, und schwerlich dürfte solches der Fall seyn, inzwischen könnte man ja leicht einen Rest durch Salzsäure ausfällen und das erhaltene Chlorsilber nach bekannten Methoden reduciren.

Ref. hat dieses sehr einfache Verfahren von Fabrikanten auf die Weise ausführen gesehen, dass man das kupferhaltige Silber in Salpetersäure löste, die Lösung reichlich mit Salpetersäure versetzte und nun direct verdunstete, so lange noch schöne und reine Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd daraus zu erzielen waren. Die letzte kupferreiche und wegen der dabei immer stärker gewordenen Salpetersäure nur sehr silberarme Mutterlauge wurde von mehreren Operationen gesammelt, bis es sich der Mühe lohnte, daraus den kleinen Rest von Silber mit Salzsäure oder Kochsalz auszufällen etc.

Cyanetum argenticum. Zur Erkennung und Unterscheidung des *Cyansilbers* von dem ihm bekanntlich sehr ähnlich sich verhaltenden Chlorsilber theilt Ludwig (Archiv der Pharmacie CLXXXVII, 56) das von O. Henry angegebene einfache Verfahren mit:

Man bringt dasselbe gut getrocknet in einer unten zugeschmolzenen, etwa 20 C. M. langen Glasröhre mit nicht der völlig gleichen Gewichtsmenge Jod zusammen und erhitzt das Gemisch gelinde in der Glasröhre; hat man nun Cyansilber vor sich, so bekommt man Silberjodür als Rückstand, und *Jodcyan* in langen, farblosen und feinen Nadeln sublimirt, deren Erscheinen den Beleg für das Cyan abgibt und welche dann aber noch weiter geprüft werden können, wie im Jahresberichte für 1847 S. 143 angegeben worden ist, namentlich kann man damit Berlinerblau hervorbringen, wenn man sie mit etwas Eisenvitriol versetzt, dann Natronlauge und nach etwa 10 Minuten Salzsäure zufügt.

e. Pharmacie organischer Körper.

1. Pflanzensäuren.

Acidum formicicum. Die *Ameisensäure* kann, wie Barfoed (Journ. für pract. Chemie CVIII, 1) gezeigt hat, mit Bleioxyd 4 verschiedene Salze, nämlich

$$\dot{P}b + C^2H^2O^3 \qquad \dot{P}b^3 + C^2H^2O^3$$
$$\dot{P}b^2 + C^2H^2O^3 \qquad \dot{P}b^4 + C^2H^2O^3$$

bilden, welche von ihm dargestellt, beschrieben und analysirt worden sind, und welche ausweisen, dass sich die Ameisensäure gegen Bleioxyd ganz der Essigsäure analog verhält. Pharmaceutisches Interesse könnte wohl nur einmal das schon lange bekannte neutrale Salz $= \dot{P}b + C^2H^2O^3$ haben, und hat Barfoed auch die noch nicht ermittelte Löslichkeit desselben in Wasser untersucht und gefunden, dass es 63 Theile kaltes und 5,5 Theile siedendes Wasser zur Lösung bedarf.

Acidum aceticum. Die Bereitung der *Essigsäure* aus dem essigsauren Kalk, wie er fabrikmässig aus Schnellessig und Kalk gewonnen wird, mit Salzsäure ist von Potyka (Archiv der Pharm. CLXXXVII, 30) experimentell geprüft und für die pharmaceutische Praxis sehr empfehlenswerth befunden worden.

Angeblich waren aus 5 Quart des Schnellessigs, welcher 6,5 Procent Essigsäure enthielt, 1 Pfund essigsaurer Kalk erzielt worden, der eine lufttrockne weissliche bröckliche Masse vorstellte. Nach einer theoretischen Berechnung hätten nun 100 Theile desselben mit 138 Theilen roher Salzsäure destillirt werden müssen, aber Potyka wandte wegen fremder Körper in dem Kalksalz und um das Uebergehen von überschüssiger Salzsäure zu vermeiden von

der letzteren nur 120 Theile an. Er liess dann beide Materialien 12 Stunden lang aufeinander einwirken, und die dann begonnene Destillation, bei welcher die Mischung ganz flüssig wurde, verlief so ruhig, dass die Operation rasch und leicht vor sich ging, bis am Ende die Masse stark aufschäumte und dann unterbrochen wurde. Die übergehende Essigsäure wurde zu allemal $^1/_2$ Pfund fractionsweise aufgefangen und zeigten die erhalten 8 Fractionen der Reihe nach ein spec. Gewicht von

1,055	1,065	1,062	1,058
1,060	1,063	1,060	1,045.

Alle Fractionen enthielten mehr oder weniger Salzsäure und die beiden letzteren, aber nicht die ersteren 6, auch etwas Empyreuma, welches aber leicht daraus zu beseitigen war, wenn sie bis zur permanent rothen Färbung mit einer Lösung von übermangansaurem Kali versetzt wurden. Alle miteinander vermischten und im Gewicht $4^1/_2$ Pfund betragenden Portionen wurden nun mit 90 Grammen essigsaurem Natron rectificirt und zu 5 Fractionen aufgefangen, welche der Reihe nach

1,050 1,055 1,060 1,065 1,067

specif. Gewicht zeigten und völlig frei von Empyreuma und von Salzsäure befunden wurden. Miteinander vermischt hatte man 4 Pfund und 165 Grammen einer Essigsäure vor sich, welche bei $+8^\circ$ ein spec. Gewicht von 1,065 besass und 46,5 Procent wasserfreier Essigsäure enthielt, aber Nelkenöl nicht auflöste. Als Acetum vini glaciale konnte sie daher nicht dienen, wohl aber zu dem viel gebräuchlichen

Acetum concentratum, wenn man allemal 100 Theile davon mit 75 Theilen Wasser verdünnt. Aus $4^1/_2$ Pfund Kalksalz und $5^1/_3$ Pfund roher Salzsäure hatte Potyka auf diese Weise $7^1/_4$ Pfund Acetum concentratum gewonnen, von dem ihm 1 Pfund auf 6 Sgr. zu stehen kam. Fabriken liefern dies Präparat bekanntlich billiger.

Acedum crudum. Ein von Singer erfundener Apparat zur Bereitung von Brantweinessig ist von Reimann (Hager's & Jacobsen's Industrieblätter VI, 41) unter dem Namen

Patent-Essiggenerator genau beschrieben und durch einen Holzschnitt versinnlicht worden. Derselbe soll alle Uebelstände der bisherigen sogenannten Essigständer oder Essigbilder nicht besitzen und namentlich auch allen angewandten Alkohol ohne Verlust in Essigsäure überführen. Inzwischen hat Hager mir gütigst brieflich mitgetheilt, dass dieser neue Essiggenerator bei seiner experimentellen Anwendung keine bessere Resultate gegeben habe, wie andere gut construirte bekannte Essigbilder. Ich glaube daher mit der obigen Nachweisung zu genügen und die Beschreibung des neuen Generators, welche ohne den Holzschnitt auch nicht deutlich seyn würde, übergehen zu können.

Acetum pyro-lignosum crudum. In dem rohen *Holzessig* hat Barrb (Compt. rend. LXVIII, 1222) ausser der Essigsäure noch folgende 5 Säuren gefunden:

Ameisensäure. Buttersäure. Valeriansäure.
Propionsäure. Capronsäure.

Wird der Holzessig mit kohlensaurem Natron gesättigt und verdunstet, so schiesst daraus essigsaures Natron an und, wenn dieses nicht mehr stattfindet, so hat man eine viele theerartige Körper enthaltende Mutterlauge vor sich, in welcher jene 5 Säuren mit Natron verbunden vorkommen. Zu ihrer Isolirung und Nachweisung verwandelte er sie mit Aethylalkohol und Schwefelsäure in die Säure-Aether vom Aethyloxyd, destillirte das Säure-Aether-Gemisch ab, trennte diese Aether durch fractionirte Rectification, zersetzte dann einen jeden Säure-Aether für sich durch kaustischen Baryt und schied nach dem Verdunsten des regenerirten Aethylalkohols die Säuren aus den Barytsalzen mit Schwefeläure ab.

Das Vorkommen der Valeriansäure darin ist jedenfalls besonders interessant.

Acidum valerianicum. Bekanntlich ist die *Valeriansäure* in die neueren Pharmacopoeen aufgenommen worden, weniger wegen ihrer Verwendung in freiem Zustande, als wie zur Bereitung der davon in Gebrauch gezogenen Salze. Im Jahresbericht für 1845 S. 151 habe ich eine gewiss gute Bereitungsweise nach Wittstein angegeben, wonach diese Säure in Gestalt von $\dot{H}^3 + C^{10}H^{18}O^3$ erhalten wird, welches 3 Atome Wasser enthaltende Hydrat allerdings für die directe Anwendung und für die Bereitung mehrerer Salze völlig genügt, aber für die Bereitung einiger Salze, namentlich des valeriansauren Atropins, ist bekanntlich das einatomige Hydrat $= \dot{H}O + C^{10}H^{18}O^3$ durchaus erforderlich, und haben daher die neuesten Pharmacopoeen angefangen, nur dieses letztere Hydrat vorzuschreiben und zwar auf die Weise herzustellen, dass man das 3atomige Hydrat destillirt, bis die rückständige Säure jener letzteren Formel entspricht, von derselben also 2 Atome Wasser mit etwas von der Säure abdestillirt sind, welches Abdestillat man also nicht weggiessen, sondern anderweitig verwerthen kann.

Eine solche Herstellungsweise ist auch von der „Pharmacopoeia of the United States of America" aufgenommen, in welcher nun Musgiller (American Journ. of Pharmacy XLI, 33) bei ihrer practischen Anwendung mehrere unrichtige Angaben entdeckt hat, indem sie z. B. verlangt, dass bei der Rectification alle übergehenden Portionen, welche ein über 0,940 hinausgehendes specif. Gewicht besitzen, vorabgenommen werden und dass die erzielte Säure ein spec. Gewicht von 0,933 besitzen soll. Wiewohl dieses spec. Gewicht für das $\dot{H}O + C^{10}H^{18}O^3$ richtig ist, so hat es Musgiller doch nie nach der Vorschrift erreichen, sondern höchstens auf 0,935 bringen können, von welcher Stärke er die Säure übrigens völlig zur Bereitung der Salze anwendbar fand, zu welcher das einatomige Hydrat nothwendig ist, und er wünscht daher, dass eine neue Ausgabe der Pharmacopoe auch nur dieses specif. Gewicht vorschreibe.

Zur öconomischen Bereitung dieses einatomigen Hydrats gibt Musgiller folgendes Verfahren an:

Man übergiesst 8 Unzen valeriansaures Natron als grobes Pulver mit 3 Unzen reinem Wasser und darauf mit 3½ Unze reiner Schwefelsäure ($=\dot{H}\ddot{S}$), schüttelt gehörig durcheinander und stellt ruhig, bis sich die auf der Oberfläche ansammelnde ölige Schicht ($=\dot{H}^3+C^{10}H^{18}O^3$) nicht mehr vermehrt. Dann wird diese ölige Schicht abgenommen, in einen engen Glascylinder gebracht und allmälig ein Tropfen Schwefelsäure ($\dot{H}\ddot{S}$) nach dem anderen auf die Oberfläche derselben fallen gelassen, und zwar ohne jede schüttelnde oder rüttelnde Bewegung (jeder Tropfen der Schwefelsäure zertheilt sich beim Einfall in sehr zahlreiche kleine Tröpfchen, die dem Trihydrat Wasser entziehen und in demselben gleichsam wie ein Regen untersinken). Das Eintröpfeln und Niedersinkenlassen der Schwefelsäure-Tropfen wird langsam so fortgesetzt, bis ein in die Valeriansäure fallender Tropfen Schwefelsäure von derselben aufgelöst wird (also nicht mehr als ein Regen darin untersinkt) und die Valeriansäure ein spec. Gewicht von etwa 0,945 bekommen hat. Alsdann nimmt man sie von der wasserhaltigen Schwefelsäure vorsichtig ab und unterwirft sie der Rectification bis der Rückstand darin fast trocken erscheint. Bei dieser Rectification wird erst als fertiges Valeriansäure-Monohydrat aufgefangen, wenn der Retorten-Inhalt eine Temperatur von +342° F. angenommen hat. Was bis dahin vorabdestillirte, ist eine wasserhaltigere Valeriansäure, die man mit Schwefelsäure ($\dot{H}\ddot{S}$) ganz in derselben Weise wie vorhin entwässert, dann fractionirend rectificirt etc., bis es sich nicht mehr der Mühe lohnt, vorabdestillirte Fractionen noch weiter durch Schwefelsäure zu entwässern. (Eine vorabdestillirte wasserhaltigere Valeriansäure kann man ja auch zu verschiedenen Salzen verwenden).

Musgiller fand das spec. Gewicht des anfänglich abgeschieden erhaltenen Trihydrats ($\dot{H}^3+C^{10}H^{18}O^3$) =0,958, und bedurften davon 6½ Unze ungefähr 360 Gran Schwefelsäure, um sie dadurch bis zu 0,945 spec. Gewicht zu entwässern.

Musgiller hat dann, um die Beschaffenheit der bei der Destillation des Trihydrats $=\dot{H}^3+C^{10}H^{18}O^3$ der Reihe nach übergehenden Portionen genauer kennen zu lernen, eine Quantität von 22 Unzen so destillirt, dass er alle mal 1 Unze auffing, deren spec. Gewicht und die Temperatur nach der Fahrenheit'schen Scale bestimmte, bei welcher sie überdestillirt war. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle einzusehen. Die Unze, welche überging

zwischen	+280	bis	328° F.	hatte	0,959	spec.	Gew.
„	+328	„	330°	„	0,952	„	„
„	+330	„	333°	„	0,948	„	„
„	+333	„	334°	„	0,947	„	„
„	+334	„	337°	„	0,944	„	„
„	+337	„	339°	„	0,943	„	„
„	+339	„	340°	„	0,941	„	„

zwischen	+340	bis	342° F.	hatte	0,940	spec.	Gew.
„	+342	„	343°	„	0,938	„	„
„	+343	„	344°	„	0,937	„	„
bei	+344°			„	0,937	„	„
zwischen	+344	„	345°	„	0,936	„	„
bei	+345°			„	0,936	„	„
zwischen	+345	„	346°	„	0,935	„	„
bei	+346°			„	0,934	„	„
zwischen	+346	„	347°	„	0,934	„	„
„	+347	„	348°	„	0,934	„	„
bei	+348°			„	0,934	„	„
zwischen	+348	„	350°	„	0,934	„	„
„	+350	„	351°	„	0,933	„	„
„	+351	„	352°	„	0,933	„	„
„	+352	„	354°	„	0,933	„	„

woraus offenbar folgt, dass man von 22 Theilen des Trihydrats der Valeriansäure $= \dot{H}^3 + C^{10}H^{18}O^3$ erst 19 Theile vorabdestilliren muss, ehe die nachfolgenden 3 Theile als wahres Monohydrat $= HO + C^{10}H^{18}O^3$ angesehen werden können, und dass also die Bereitung der letzteren aus der ersteren durch fractionirte Rectification höchst unpractisch erscheint; denn selbst wenn man sie auch nur zu dem genügenden spec. Gewicht $=0{,}935$ bringen wollte, so würde man von 22 Theilen doch auch erst 13 Theile, also über die Hälfte, abdestilliren müssen.

Musgiller's Entwässerung mit Schwefelsäure ist daher gewiss eine wichtige und vortheilhafte Verbesserung, aber sollte eine Entwässerung mit Chlorcalcium nicht noch viel zweckmässiger seyn?

Aus der Untersuchung folgt endlich, dass das Monohydrat 0,933 und das Trihydrat 0,959 spec. Gewicht hat und die bisherigen Angaben darüber danach berichtigt werden müssen.

Ascher (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin II, 685) hat ferner gezeigt, wie die

Angelicasäure $= C^{10}H^{14}O^3$, welche, wie im Jahresberichte für 1865 S. 170 mitgetheilt worden ist, mit Brom keinen Wasserstoff auswechselt, durch nascirenden Wasserstoff ganz einfach in Valeriansäure verwandelt werden kann, und zwar beim anhaltenden Erhitzen mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor auf +180 bis 200°. Der Phosphor bindet dann das Jod von 2 Aequivalenten Jodwasserstoff, während der Wasserstoff desselben von der Angelicasäure assimilirt wird. Die erzielte Valeriansäure zeigte die Verhältnisse der natürlichen Säure, allein Ascher war durch Mangel an Material noch nicht in der Lage, diese Identität völlig zu constatiren, aber er zweifelt nicht daran, zumal Valeriansäure und Angelicasäure nebeneinander natürlich vorkommen (Jahresb. für 1845 S. 51), nämlich in der Angelica sativa.

Wäre nur die Angelicasäure billiger und einfacher zugänglich, so würde man die Valeriansäure daraus auf diese Weise schon leicht darstellen können.

Acidum succinicum. Die *Bernsteinsäure* $= C^4H^4O^3$ ist von Carius (Annal. der Chem. und Pharm. CXLXIX, 257) künstlich aus dem Benzol $= C^{12}H^{12}$ hervorgebracht worden. Behandelt man dieses letztere mit wasserhaltiger chloriger Säure, so erhält man nach

$$\left.\begin{array}{r} C^{12}H^{12} \\ 3(HO + ClO) \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} C^{12}H^{14}Cl^3O^{10} \\ 2HO \end{array}\right.$$

unter Ausscheidung von 2 Atomen Wasser die sogenannte *Trichlorphenomalsäure*, welche sich darauf mit Metalloxyden nach

$$\left.\begin{array}{r} C^{12}H^{14}Cl^3O^{10} \\ 3RO \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} C^{12}H^{12}O^{12} \\ HO \text{ und } 3RCl \end{array}\right.$$

sehr leicht in Wasser, Chlormetall und in die sogenannte *Phenakonsäure* umsetzt, die dann endlich durch geeignetes Behandeln mit Jodwasserstoffsäure nach

$$\left.\begin{array}{r} C^{12}H^{12}O^{12} \\ 3HJ \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} 3J \\ 3HO + C^4H^4O^3 \end{array}\right.$$

sehr leicht und gerade auf unter Abscheidung von Jod 3 Atome Bernsteinsäure hervorbringt. Ob darin eine vortheilhafte practische Bereitung der Bernsteinsäure liegt, müssen weitere Versuche lehren.

Aus der Phenakonsäure hat Carius auch in analoger Art, wie im Jahresberichte f. 1861 S. 143 mitgetheilt worden, angeblich

Weinsäure dargestellt. Da aber auch die so auf indirectem Wege aus Benzol hergestellte Säure nur die

Traubensäure oder Paraweinsäure betrifft, so hat das Nähere darüber kein pharmaceutisches Interesse.

Acidum tartaricum. Unter Mitwirkung von Geuther hat Riemann (Archiv der Pharmac. CLXXXVIII, 260) die *Weinsäure* zugleich mit starker Salzsäure in einer verschlossenen Röhre einer Temperatur von +120 bis +145° ausgesetzt und gefunden, dass ausser Kohlensäure, Kohlenoxyd und brenzlichen Producten auch *Pyroweinsäure* hervorgebracht wird und dass Traubensäure ein gleiches Resultat liefert.

Die Bildung der Pyroweinsäure auf diese Weise scheint von der trocknen Destillation nicht sehr verschieden zu seyn und nur durch die Salzsäure befördert zu werden. Ob man dabei aber mehr Pyroweinsäure erhält, wie ohne die Salzsäure, ist nicht angegeben worden. Jedenfalls hat dieses Verhalten der Weinsäure keine besondere pharmaceutische Bedeutung, so dass ich hier das Specielle darüber der Nachlese in der Abhandlung anheimstelle. (Vrgl. den Artikel „Kali bitartaricum“ in diesem Bericht, und den Jahresb. für 1867 S. 272).

Acidum citricum. Für die *Citronensäure* hat Silvestri in Catania auf Sicilien (Journ. de Pharmac. et de Chem. 4. Ser. X, 305) eine neue Quelle entdeckt, nämlich in den Früchten von

Cyphomandra betacea, welche 1 bis 1,5 Procent von der Citronensäure enthalten. Sehr reich an derselben ist mithin diese neue Quelle gerade nicht. Diese Pflanze ist eine etwa 4 Meter hohe holzige Solanee und in Mexiko einheimisch, von wo sie in

Peru und anderen Theilen von Südamerika verbreitet worden ist. Auch wird sie hier und da in den Gärten von Sicilien (angebaut?) angetroffen.

Aus der *Citronensäure* hat ferner Rochleder (Journ. für pract. Chemie CVI, 320) eine isomerische Modification hervorgebracht, welche er

Isocitronensäure nennt. Dieselbe erzeugt sich, wenn man eine Lösung von der gewöhnlichen Citronensäure in Wasser mit Natriumamalgam versetzt und sie bei dessen Einwirkung mit Schwefelsäure sauer erhält. Man giesst die Flüssigkeit dann von dem ausgeschiedenen Quecksilber ab, verdunstet sie, um so viel wie möglich erzeugtes Glaubersalz auskrystallisiren zu lassen, fällt darauf mit Bleizucker und nach Filtration mit Bleiessig, wodurch nun isocitronensaures Bleioxyd niederfällt, was man auswäscht, in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die von Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit verdunstet.

Vorläufig gibt Rochleder von der neuen Säure an, dass sie aus der stark verdunsteten Lösung in langen Krystallen anschiesse, welche von einem Punkte am Rande fächerförmig die Flüssigkeit durchziehen, dass sie eben so zusammengesetzt sey, wie die gewöhnliche Citronensäure, und dass sie bei einer trocknen Destillation fast nur Citraconsäure liefere.

Acidum gallotannicum. Eine *Gallusgerbsäure*, welche aus Versehen durch directe Verdunstung des Auszugs der Galläpfel mit einer Mischung von Alkohol und Aether (Jahresb. f. 1868 S. 279) erhalten worden und daher sehr mit Fett, Harz etc. verunreinigt war, hat Facilides (Archiv der Pharmac. CLXXXIX, 234) auf folgende Weise gereinigt und dadurch in einen den Forderungen der Pharmacopoe völlig entsprechenden Zustand versetzt:

Man übergiesst allemal 6 Theile davon mit 18 Theilen Aether, $4\frac{1}{2}$ Theil Alkohol und 9 Theilen Wasser, schüttelt tüchtig durcheinander, taucht das Gefäss in heisses Wasser, bis der Aether anfängt zu sieden, verschliesst und stellt ruhig. Es bildet sich dann allmälig ein gelblich weisser Bodensatz und wenn die Flüssigkeit darüber klar geworden, wird sie abfiltrirt und zur Trockne verdunstet, wobei man den Aether und Alkohol destillirend wieder gewinnen kann. — Jener gelblichweisse Bodensatz ist in reinem Aether löslich und schliesst die fremden Beimischungen ein.

2. Organische Basen.

Abscheidung und Trennung organischer Basen. Zu diesem Endzweck scheint die *Pikrinsalpetersäure* nach den Versuchen von Hager (Pharmac. Centralhalle X, 131) eine grosse practische Brauchbarkeit zu besitzen, wie schon aus dem Erfolge hervorgeht, welchen sie zur Prüfung des nachher folgenden Atropins offenbar vorlegt, und wodurch veranlasst Hager ihr Verhalten gegen die

gewöhnlichsten Basen geprüft und die Resultate davon mitgetheilt hat.

Die Pikrinsalpetersäure hat dabei die Vortheile, dass gewisse Basen dadurch nicht gefällt werden, andere dagegen so vollständig, dass in den Flüssigkeiten weiter nichts als die Säure, woran die Basen gebunden waren, und ein Ueberschuss von der Pikrinsalpetersäure zurückbleiben, selbst wenn die Flüssigkeiten überschüssige Säuren enthalten, und dass die gefällten pikrinsalpetersauren Basen sich leicht abfiltriren und auswaschen lassen. Durch die Pikrinsalpetersäure nämlich

1. werden gefällt: *Strychnin*, *Brucin*, *Veratrin*, *Chinin*, *Chinidin*, *Chinoidin*, *Cinchonin*, die meisten übrigen *Opiumbasen*, Aconitin (?) etc.

2. werden *nicht* gefällt: *Atropin*, *Morphin*, *Pseudamorphin*, *Caffein* und alle *Glucoside*.

Aus nicht sauren und nicht zu verdünnten Lösungen werden Morphin und Atropin allerdings durch die Pikrinsalpetersäure gefällt, aber der Niederschlag ist dann sehr leicht löslich in Wasser, so dass er mithin aus verdünnter Lösung nicht erfolgt.

Um eine Pflanzensubstanz auf einen Gehalt an einer Base zu prüfen, wird dieselbe mit Schwefelsäure-haltigem Wasser extrahirt oder ausgekocht und der nach dem Erkalten klar filtrirte Auszug mit der Pikrinsalpetersäurelösung im reichlichen Ueberschuss versetzt.

Eine anscheinend zweckmässige Anwendung davon hat Hager bereits bei den Chinarinden (S. 78) gemacht.

Superjodide organischer Basen. Jörgensen (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin II, 460) hat seine Untersuchungen über diese Körper, wie versprochen (Jahresb. für 1867 S. 282), bei einer grossen Anzahl organischer Basen fortgesetzt und die dabei erhaltenen interessanten Resultate vorläufig kurz formulirt mitgetheilt, um später eine grössere Arbeit darüber folgen zu lassen.

Die Bereitung geschah im Allgemeinen so, dass er eine Lösung von den salzsauren Salzen der Basen mit einer Lösung von Jod in Jodkalium vermischte, wobei sich die Superjodide ausscheiden, welche dann unter verschiedenen Umständen krystallisirt erhalten wurden.

Morphin-Tetrajodid $=C^{34}H^{38}NO^{6}+HJ^{4}$ scheidet sich krystallinisch ab, wenn die Flüssigkeit einen Ueberschuss an Jodkalium enthält, und man kann es nicht mit Alkohol, wohl aber mit einer starken Lösung von Jodkalium krystallisiren.

Codein-Trijodid $=C^{36}H^{42}NO^{6}+HJ^{3}$ ist schon von Anderson dargestellt worden, und kann mit Alkohol in schönen Krystallen erhalten werden.

Papaverin-Trijodid $=C^{40}H^{42}NO^{8}+HJ^{3}$ ist ebenfalls schon von Anderson dargestellt worden, und kann auch mit Alkohol schöne Krystalle liefern.

Bekanntlich hat Anderson diesen beiden Körpern die Formeln $C^{36}H^{42}NO^{6}+3J$ und $C^{40}H^{42}NO^{8}+3J$ beigelegt (Jahresb. für 1851 S. 124 und für 1855 S. 56), die sich somit um 1H weniger unterscheiden; dass sie aber 1 Aequivalent Jod in Gestalt von Jodwasserstoff enthalten, sucht Jörgensen dadurch zu beweisen, dass sie bei der Behandlung mit metallischem Quecksilber nur 2 Atome davon aufnehmen und damit Doppelsalze erzeugen. (Dasselbe scheint auch bei den meisten übrigen hervorgebrachten Verbindungen der Fall zu seyn).

Das *Codein* kann auch ein *Pentajodid* $= C^{36}H^{42}NO^{6}+HJ^{5}$ bilden, wenn man die Jodlösung im grossen Ueberschuss hinzusetzt. Ein offenbar entsprechendes

Papaverin-Pentajodid ist ebenfalls von Anderson erhalten, aber durch $C^{40}H^{42}NO^{8}+5J$ ausgedrückt worden.

Narcein-Sesquijodid $= C^{46}H^{58}NO^{18}+H^{2}J^{3}$ entsteht, wenn man die Narceinlösung so verdünnt anwendet, dass das Kaliumbijodat sogleich keine Fällung bewirkt, und ruhig stellt. Es scheidet sich dann in einigen Wochen in feinen Nadeln ab.

Narcein-Trijodid $= C^{46}H^{58}NO^{18}+HJ^{3}$ tritt erst nach langem Stehen in schönen Nadeln auf, wenn man das Sesquijodid in Alkohol löst und die Lösung mit mehr Kaliumbijodat versetzt

Narcotin-Trijodid $= C^{44}H^{46}NO^{14}+HJ^{3}$ erzeugt sich am sichersten, wenn man die Lösung des Narcotins in Alkohol mit Salzsäure und darauf mit einer berechneten Menge von dem Kaliumbijodat versetzt und nun Wasser zufügt, bis eine permanente Trübung eintritt. Das Trijodid scheidet sich dann in glänzenden Blättern ab, und aus der wieder klar gewordenen Flüssigkeit kann durch mehr Wasser noch so viel nachgefällt werden, wie das angewandte Narcotin überhaupt zu bilden vermag.

Diese Verbindung gewinnt dadurch ein besonderes Interesse, dass sie beim Kochen ihrer Lösung in Alkohol unter Assimilirung von 2 Atomen Wasser in Jodwasserstoff, jodwasserstoffsaures Narcotin und Opiansäure, welche gelöst bleiben, und in ein Trijodid von einer neu erzeugten organischen Base, welche

Tarconium genannt und nach der Formel $C^{24}H^{24}NO^{6}$ zusammengesetzt gefunden worden ist, zerfällt. Das Trijodid davon oder das

Tarconium-Trijodid, welches in langen schönen braunen Nadeln krystallisirt, ist daher nach der Formel $C^{24}H^{24}NO^{6}+3J$ zusammengesetzt, und der Process seiner Bildung verläuft so

$$\left.\begin{matrix} 3(C^{44}H^{46}NO^{14}+HJ^{3} \\ 2HO \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 4HJ \\ C^{20}H^{20}O^{10} \\ 2(C^{44}H^{46}NO^{14}+HJ \\ C^{24}H^{24}NO^{6}+3J \end{matrix}\right.$$

Das *Tarconium* darin erscheint als eine sehr interessante, starke und in Wasser leicht lösliche Base. Die Salze desselben werden nämlich weder durch kaustisches Ammoniak und Natron noch durch Kochen mit kohlensaurem Natron gefällt. Durch Behandeln des salzsauren Salzes mit Silberoxyd wird eine stark alkalische Flüssigkeit (Lösung des Tarconiums) gewonnen, welche

nicht allein die Salze von Kupfer, Zink und Thonerde fällt, sondern auch Ammoniak aus Salmiak austreibt, beim Verdunsten eine gummiartige amorphe Masse zurücklässt, welche noch feucht Kohlensäure aus der Luft anzieht und in krystallinisches kohlensaures Tarconium übergeht. Die Lösungen der Salze dieser Base fluoresciren sehr stark mit grünlich blauer Farbe, selbst die höchst schwache von dem Platindoppelsalze.

Wird die siedende Lösung des Trijodids mit Jodwismuth-Jodwasserstoff versetzt, so erhält man ein schönes scharlachrothes krystallinisches Doppelsalz $= C^{24}H^{24}NO^{6} + J + BiJ^{3}$. Krystallinische Niederschläge dieser Art konnte Jörgensen nur noch vom Cotarnin und Berberin erhalten.

Tarconium-Heptajodid $= C^{24}H^{24}NO^{6} + 7J$ kann in prachtvollen, graugrünen und metallglänzenden Blättern krystallisirt erhalten werden.

Cotarnin-Trijodid $= C^{24}H^{26}NO^{6} + HJ^{3}$ ist mit Alkohol zu braunen Nadeln krystallisirbar.

Cinchonin-Trijodid (Zusammensetzung?) ist die einzige Verbindung dieser Art, welche von den Chinabasen erhalten werden kann, wenn man eine völlig neutrale Lösung von jodwasserstoffsaurem Cinchonin mit der Lösung einer berechneten Menge von Jod in Alkohol versetzt.

Alle übrigen Chinabasen bringen nur schwarze theerartige Körper hervor. Dagegen können sowohl vom Chinin als auch vom Cinchonin dadurch verschiedene Superjodide reichlich hergestellt werden, dass sie ausser Jod auch Chlor enthalten, wenn man die stark verdünnten und sowohl mit 3 Atomen Salzsäure als 3 Atomen Jodkalium versetzten Lösungen derselben in lose bedeckten Gläsern sich selbst überlässt.

Die *Chinin-Verbindung* ist $= 4(C^{40}H^{48}N^{2}O^{4}) + 3HCl + 3HJ + 4J$ und wahrscheinlich dem Herapathit analog. Dagegen ist

Die *Cinchonin-Verbindung* $= 2(C^{40}H^{48}N^{2}O^{2}) + HCl + 3HJ + 4J$ und in schönen braunen Blättern und Prismen krystallisirbar.

Dagegen erzeugen sich diese Trijodide sehr schön und krystallinisch aus *Aethyl-Chinin*, *Methyl-Chinin*, *Methyl-Chinidin*, *Aethyl-Cinchonin* und *Methyl-Cinchonin*, wenn man die warmen Lösungen ihrer jodwasserstoffsauren Salze in Alkohol mit der berechneten Menge von Jod versetzt und erkalten lässt.

Aethyl-Chinin-Trijodid und *Methyl-Chinin-Trijodid* krystallisiren in schwarzen Prismen und sind nach Hjortdahl isomorph. *Methyl-Cinchonin-Trijodid* und *Methyl-Chinidin-Trijodid* fand Jörgensen isomorph.

Strychnin und *Brucin*. Die Superjodide etc. von diesen beiden Basen hat Jörgensen schon früher (Jahresb. f. 1867 S. 279) beschrieben, und in der angekündigten grösseren Arbeit sollen noch neue Beiträge zur Kenntniss der Basen gebracht werden.

Atropin-Trijodid $= C^{34}H^{46}NO^{6} + HJ^{3}$ erzeugt sich, wenn man die warme Lösung des jodwasserstoffsauren Atropins in Alkohol mit 2 Aequivalenten Jod versetzt und langsam erkalten lässt, wobei es

in schönen braunen Prismen anschiesst, welche nach Hjortdahl mit denen des Cotarnin-Trijodids isomorph sind.

Atropin-Pentajodid $=C^{34}H^{46}NO^{6}+HJ^{3}$ scheidet sich in metallisch glänzenden blaugrünen Blättern ab, wenn man das Atropin-Trijodid mit 70procentigem Alkohol kocht und erkalten lässt, oder wenn man Atropin mit Kaliumsuperjodat fällt und den Niederschlag mit heissem Alkohol krystallisirt.

Theobromid-Tetrajodid $=C^{14}H^{16}N^{4}O^{4}+HJ^{4}$ scheidet sich langsam in schönen grossen und fast schwarzen Prismen ab, wenn man eine Lösung von Theobromin in starker Salzsäure mit Jodkalium versetzt und ruhig stellt. Es zersetzt sich schon durch kaltes Wasser und besonders beim Erwärmen mit Alkohol.

Piperin-Trijodid $=C^{68}H^{76}N^{2}O^{12}+HJ^{3}$ setzt sich in schönen stahlblauen Prismen ab, wenn man die Lösung von Piperin in Salzsäure-haltigem Alkohol mit einer äquivalenten Menge von Kaliumsuperjodat versetzt und erkalten lässt.

Tetraäthylphosphin-Trijodid $=(C^{4}H^{10})^{4}P+3J$ und
Tetraäthylarsenin-Trijodid $=(C^{4}H^{10})^{4}As+3J$ sind beide völlig isomorph und kaum von einander zu unterscheiden. Dagegen kann ein
Tetraäthylstibiin-Trijodid $=(C^{4}H^{10})^{4}Sb+3J$ wohl krystallisirt erhalten werden, es wird aber schon durch kaltes Wasser und Alkohol in eine theerähnliche Masse verwandelt. — Die Doppelsalze von

Tetraäthylamin-Trijodid $=(C^{4}H^{10})^{4}N+3J$
Tetraäthylphosphin-Trijodid $=(C^{4}H^{10})^{4}P+3J$ und
Tetraäthylarsenin-Trijodid $=(C^{4}H^{10})^{4}As+3J$

mit Quecksilber werden beim Schütteln derselben mit metallischem Quecksilber gebildet und sind isomorph.

Die Doppelsalze mit Wismuth, welche aus den genannten Superjodiden oder Jodiden gebildet werden, wenn man die Lösungen derselben in heissem Alkohol mit der Lösung von Wismuthoxydhydrat in starker Jodwasserstoffsäure oder Bromwasserstoffsäure oder Chlorwasserstoffsäure versetzt, sind sämmtlich isomorph und in regulären sechsseitigen Tafeln krystallisirbar. Die Joddoppelsalze sind roth, die Bromdoppelsalze, Jodbromdoppelsalze und Jodchlordoppelsalze dagegen gelb und die Chlordoppelsalze farblos. Analysirt sind folgende:

$3(C^{4}H^{10})^{4}NJ+2BiJ^{3}$
$3(C^{4}H^{10})^{4}PJ+2BiJ^{3}$
$3(C^{4}H^{10})^{4}AsJ+2BiJ^{3}$
$3(C^{4}H^{10})^{4}SbJ+2BiJ^{3}$
$3(C^{4}H^{10})^{4}NBr+2BiBr^{3}$
$3(C^{4}H^{10})^{4}PBr+2BiBr^{3}$
$3(C^{4}H^{10})^{4}AsBr+2BiBr^{3}$
$3(C^{4}H^{10})^{4}SbBr+2BiBr^{3}$
$3(C^{4}H^{10})^{4}SbJ+2BiBr^{3}$
$3(C^{4}H^{10})^{4}NCl+2BiCl^{3}$
$3(C^{4}H^{10})^{4}PCl+2BiCl^{3}$
$3(C^{4}H^{10})^{4}AsCl+2BiCl^{3}$
$3(C^{4}H^{10})^{4}PJ+2BiCl^{3}$

Ein *Triäthylsulfinjodid* tritt nur als eine theerartige Masse auf, aber es ist von dem Triäthylsulfin ein Wismuthdoppelsalz mit Brom $=(C^{4}H^{10})^{3}S^{2}Br+2BiBr^{3}$ krystallisirt darstellbar.

Die meisten der hier aufgeführten Verbindungen verhalten sich dem polarisirten Licht gegenüber wie Herapatith oder wie Turmalin, und sucht Jörgensen darüber eine wissenschaftliche Erklärung zu geben, worauf ich aber hier nur hinweisen kann.

Morphinum. Aus dem *Morphin* haben Matthiessen und Wright (Pharmac. Journ. and Transact. 2. Ser. X, 682 und XI, 40) durch Zersetzung desselben eine angeblich neue Base hervorgebracht und

Apomorphin genannt, in Betreff welcher ich hier sogleich erst darauf aufmerksam machen zu müssen glaube, dass dasselbe bei mehreren Mittheilungen in anderen Zeitschriften unrichtig als eine neue natürliche Base des Opiums figurirt. Die neue künstliche Base entsteht nämlich aus dem Morphin $= C^{34}H^{38}NO^{6}$ ganz einfach durch Abgabe von 2 Atomen Wasser:

$$C^{34}H^{38}NO^{6} = \begin{cases} 2HO \\ C^{34}H^{34}NO^{4} \end{cases}$$

und ist sie daher nach der Formel $C^{34}H^{34}NO^{4}$ zusammengesetzt. Diese Spaltung erleidet das Morphin, wenn man es in starker überschüssiger Salzsäure auflöst und diese Lösung in einer geschlossenen Röhre 2 bis 3 Stunden lang einer Temperatur von +140 bis 150° aussetzt. Man erhält dabei salzsaures Apomorphin theils gelöst und theils auskrystallisirt. Man setzt nun eine zur Zersetzung etwas mehr als völlig hinreichende Menge von doppelt kohlensaurem Natron hinzu, zieht durch Schütteln der Masse mit Chloroform oder Aether das dadurch frei gemachte Apomorphin aus, und schüttelt man dann diese Auszüge mit starker Salzsäure, so erzeugt sich salzsaures Apomorphin in Krystallen, welches in Wasser so schwer löslich ist, dass es damit nach dem Abgiessen des Chloroforms oder Aethers rein gewaschen und dann mit heissem Wasser regelmässig krystallisirt werden kann. Aus der Lösung dieses Salzes scheidet doppeltkohlensaures Natron das reine Apomorphin in Gestalt eines reinen weissen und amorphen Niederschlags ab, dasselbe verändert und färbt sich jedoch an der Luft so rasch, dass man es ohne superficielle Grünfärbung nicht an der Luft trocknen kann.

Das *salzsaure Apomorphin* ist nach der Formel $C^{34}H^{34}NO^{4} + HCl$ zusammengesetzt und also wasserfrei. Characteristisch für dieses Salz ist, dass es sich eben so, wie die reine Base grün färbt, wenn man es feucht der Luft aussetzt oder wenn man es erhitzt. Dabei nimmt es Sauerstoff auf und vermehrt in gleichem Maasse sein Gewicht. Das grüngefärbte Product löst sich noch theilweise in Wasser mit grüner, in Aether mit schön rosenrother und in Chloroform mit violetter Farbe auf.

Dieses Apomorphin ist offenbar dieselbe Base, welche schon Arppe (Jahresb. für 1845 S. 156) aus dem Morphin (nicht mit Salzsäure, sondern) mit Schwefelsäure hervorgebracht, aber nicht benannt hat, und ist es daher nichts Neues mehr.

Dieses Apomorphin besitzt nach den Versuchen von Dr. Gee und Prus keine narkotische Wirkungen, ist aber, selbst subcutan angewandt, ein starkes Brechmittel und ein Contra-Stimulans ersten Ranges, namentlich bei Anwendung seines salzsauren Salzes schon in sehr geringen Dosen.

Unter denselben Umständen, wie aus dem Morphin, haben Matthiessen und Wright (Chem. News XIX, 302) gleich nachher das Apomorphin auch aus dem

Codeinum hervorgebracht, nämlich durch Erhitzen des Codeins mit der 12- bis 20fachen Gewichtsmenge starker Salzsäure in einem verschlossenen Rohr auf +140°. Der Unterschied in der Reaction liegt hier nach

$$\left.\begin{matrix} C^{36}H^{42}NO^{6} \\ HCl \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C^{2}H^{6}Cl \\ C^{34}H^{34}NO^{4} \\ 2HO \end{matrix}\right.$$

nur darin, dass die C^2H^4, welche das Codein mehr als das Morphin einschliesst, offenbar Methylen als integrirendes Glied betreffen, welches bei der Reaction austritt und dabei mit 1 Atom Salzsäure das ausser Apomorphin und Wasser auftretende Methylchlorür hervorbringt, analog, wie das Brucin unter denselben Umständen das Methylchlorür erzeugt.

Es will daher scheinen, dass, wenn in Pflanzen 2 und mehrere Basen existiren und die eine aus einer anderen hervorgeht, dies häufig durch Incorporirung von Alkohol-Radicalen, namentlich Methylen, erfolgt.

Narceinum. Für das *Narcein* hat Stein (Journ. für pract. Chemie CVI, 310) im freien Jod ein ausgezeichnetes Reagens nachgewiesen und sicher anzuwenden gelehrt, indem es dadurch schön blau gefärbt wird, wie schon Pelletier und Winckler vor Jahren gefunden und angegeben haben, was aber in der letzteren Zeit nicht beobachtet und vergessen zu seyn scheint. Nun aber hatte Dragendorff in seinem im vorigen Jahresberichte S. 445 besprochenen Werke S. 230 angegeben, dass eine Lösung von Narcein nach Versetzung mit Kaliumzinkjodid allmälig lange haarförmige Krystalle abscheide, welche nach 24 Stunden *blau* würden. Als Stein diesen Versuch machte, bekam er sogleich diese blauen Krystalle, und die Erforschung der Ursache davon stellte heraus, dass es nur eine geringe Menge von freiem Jod in dem Reagens war, wodurch die blaue Färbung sogleich eintrat, und was demnach bei Dragendorff's Versuchen aus dem Reagens desselben durch den Sauerstoff der Luft in Freiheit gesetzt worden seyn musste. Einfacher und schöner erhält man die blaue Färbung sogleich, wenn man das feste Narcein mit schwacher Lösung von Jod in Wasser betropft und durchfeuchtet. Aber nothwendig ist es, jede Flüssigkeit davon fern zu halten, welche auf das Narcein auflösend wirkt, indem dadurch die blaue Färbung sofort verschwindet oder, wenn Narcein in Lösungen sich befindet, gar nicht eintritt. Es ist dazu nur sehr wenig Jod erforderlich und zu geringe Mengen färben nur violett, ganz so, wie dieses auch mit der

Reaction des Jods auf Stärke der Fall ist, womit die des Jods auf Narcein als ganz analog verglichen werden kann, auch insofern, dass Chloroform das Jod aus der blau gefärbten Substanz weder von Stärke noch von Narcein auszieht.

Alle zu Gebote stehenden Opiumbasen zeigten diese Reaction nicht (Metamorphin und Pseudomorphin hatte jedoch Stein keine Gelegenheit zu prüfen).

Will man die blaue Färbung bei einer Lösung von Narcein deutlich hervorrufen, so muss man sie mit Kaliumzinkjodid und 1 Tropfen Jodlösung versetzen, und sie ist dann noch als Grenze erkennbar, wenn 2500 Theile Wasser auch nur 1 Theil Narcein enthalten.

Stein hatte das zu seinen Versuchen angewandte Narcein durch Krystallisation gereinigt und dabei 3 Krystallisationen nach einander erhalten, welche sich alle 3 durch Jod blau färbten, wovon aber nur die erste durch rauchende Salzsäure eine blaue Farbe annahm, die anderen dagegen nicht (und scheint — Jahresb. für 1865 S. 145 — daher die blaue Färbung von einem beigemengten Körper herzurühren).

Die blaue Färbung des Narceins wird auch von Robertson (Jahresb. für 1865 S. 145) angegeben, aber in anderer Art, wie von Stein, welcher dessen ausführliche Characteristik des Narceins nicht gekannt zu haben scheint.

Narcotinum. An die über das *Narkotin* im vorigen Jahresberichte S. 287 mitgetheilten interessanten, die chemische Constitution desselben betreffenden Resultate haben Matthiessen und Wright (Proceed. of the Roy. Soc. XVII, 337 und 340) neue, bei der weiteren Verfolgung gewonnene Ergebnisse angeschlossen.

Zunächst tragen sie die das vorige Mal angekündigte Bereitung des *Nornarkotins* durch Jodwasserstoff und die des *Bimethylnornarkotins* durch Chlorwasserstoff nach. Das

Nornarkotin $= C^{38}H^{34}NO^{14}$ (also das normale, von allen 3 eingeschlossenen Methylen - Atomen befreite natürliche Narkotin $= C^{44}H^{46}NO^{14}$ oder Trimethylnornarkotin $= C^{38}H^{34}(C^2H^4)^3NO^{14}$) wird erhalten, wenn man dieses letztere mit rauchender Jodwasserstoffsäure erhitzt, bis sich kein Methylchlorür mehr daraus entwickelt. Nach

$$\left.\begin{matrix} C^{38}H^{34}(C^2H^4)^3NO^{14} \\ 3HJ \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 3C^2H^6J \\ C^{38}H^{34}NO^{14} \end{matrix}\right.$$

hat man dann einfach das Nornarkotin oder, wenn wie wohl immer Jodwasserstoff im Ueberschuss vorhanden, das Jodwasserstoffsaure Nornarkotin $= C^{38}H^{34}NO^{14} + HJ$ vor sich, aus welchem letzteren die Base durch Alkali leicht abzuscheiden seyn würde.

Dieses Nornarkotin scheidet sich durch Alkalien fast farblos ab, löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien, wenig in Alkohol, fast gar nicht in Wasser und in Aether, bildet keine krystallisirbaren Salze, ist aber so veränderlich an der Luft, dass es sich in Berührung mit derselben bald schwärzlich färbt. — Das

Bimethylnornarkotin $=C^{38}H^{34}(C^2H^4)^2NO^{14}$ wird aus dem natürlichen Trimethylnornarkotin erhalten, wenn man dasselbe mit Salzsäure 2 Stunden lang erhitzt. Nach

$$\left.\begin{matrix} C^{38}H^{34}(C^2H^4)^3NO^{14} \\ 2HCl \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C^2H^6Cl \\ C^{38}H^{34}(C^2H^4)^2NO^{14}+HCl \end{matrix}\right.$$

hat sich dann unter Entwickelung von Methylchlorür das salzsaure Salz der verlangten Base erzeugt, woraus man diese letztere durch Alkali leicht abscheiden kann. Nach dem Auswaschen und Trocknen ist sie ein weisses Pulver, in Wasser und Aether fast unlöslich und leicht löslich in Alkohol. Auch sie bildet nur amorphe Salze.

Beide Basen scheinen auf den lebenden Organismus keine Wirkung zu haben. — In Betreff des

Methylnornarkotins berichtige ich hier einen Druckfehler im vorigen Jahresberichte S. 287 Z. 8 von unten: die rationelle Formel für diese Base muss nicht $C^{38}H^{34}(C^2H^4)^2NO^{14}$, sondern $C^{38}H^{34}(C^2H^4)NO^{14}$ geschrieben werden.

Die Eigenschaften der 4 Narkotinbasen und des Cotarnins stellen Matthiessen & Wright tabellarisch vor:

	Form	Löslichkeit in: Wasser	Alkohol	Aether	Concentrirte Lösung der Chlorverbindung	Geschmack der Chlorverbind.	Reactionen der gelösten Chlorverbindungen mit: $PtCl^2$ *)	$\dot{K}\dot{H}$	$N\dot{H}^4\dot{H}$	$\dot{N}a\ddot{C}$
Trimethylnormalnarcotin (gewöhnliches Narcotin) $C^{44}H^{46}NO^{14}$	Weisse Krystalle.	Fast unlöslich	Löslich.	Löslich.	Wird nicht gefällt durch HCl. Die Lösung in HCl wird nicht gefällt durch Wasser.	Bitter.	Gelber Niederschlag.	Niederschlag, im Ueberschuss unlöslich.	Niederschlag, im Ueberschuss unlöslich.	Niederschlag, im Ueberschuss unlöslich.
Dimethylnormalnarcotin $C^{42}H^{42}NO^{14}$	Weiss, amorph.	Fast unlöslich.	Sehr löslich.	Wenig löslich.	Wird theilweise gefällt durch HCl. Die Lösung in conc. HCl wird durch Wasser gefällt; die gefällte Chlorverbindung ist theerig.	Bitter.	Gelber Niederschlag.	Niederschlag, löslich im Ueberschuss.	Niederschlag, wenig löslich im Ueberschuss.	Niederschlag, unlöslich im Ueberschuss.
Methylnormalnarcotin $C^{40}H^{38}NO^{14}$	Frisch gefällt weiss, manchmal braun; amorph.	Fast unlöslich.	Unlöslich.	Unlöslich.	Wird grösstentheils gefällt durch HCl. Die Lösung in conc. HCl wird durch Wasser gefällt; die gefällte Chlorverbind. ist körnig.	Adstringirend.	Gelber, langsam sich bräunender Niederschlag.	Niederschlag, löslich im Ueberschuss.	Niederschlag, löslich im Ueberschuss.	Niederschlag, löslich im Ueberschuss.
Normalnarcotin $C^{38}H^{34}NO^{14}$	Frisch gefällt weiss, bräunt sich bei Luftzutritt sogleich; amorph.	Fast unlöslich.	Unlöslich.	Unlöslich.	Wird fast vollständig durch HCl gefällt. Die Lösung in conc. HCl wird durch Wasser gefällt; die gefällte Chlorverbind. ist körnig.	Geschmacklos.	Gelber, sofort sich bräunender Niederschlag.	Niederschlag, löslich im Ueberschuss.	Niederschlag, löslich im Ueberschuss.	Niederschlag, löslich im Ueberschuss.
Cotarnin $C^{24}H^{26}NO^{6}$	Weiss, gewöhnlich röthlichgelb; krystallinisch.	Fast unlöslich.	Sehr löslich.	Sehr löslich.	Wird nicht gefällt durch HCl. Die Lösung in HCl wird nicht gefällt durch Wasser.	Bitter.	Gelber Niederschlag.	Niederschlag, wenig löslich im Ueberschuss.	Niederschlag, löslich im Ueberschuss.	Niederschlag, löslich im Ueberschuss.

*) Alle Niederschläge dadurch zersetzen sich bei dem Kochen mit einem Ueberschuss von Platinchlorid.

Hieran schliessen Matthiessen & Wright ferner noch neue Reactionen dieser Narkotinbasen und einiger damit zusammenhängender Körper:

a. Das *Trimethylnornarkotin* oder das natürliche Narkotin = $C^{38}H^{34}(C^2H^4)^3NO^{14}$ spaltet sich, wenn man es mit Wasser anhaltend kocht oder in einer verschlossenen Röhre etwas über +100° erhitzt, ganz einfach nach

$$C^{38}H^{34}(C^2H^4)^3NO^{14} = \left\{ \begin{array}{l} C^{16}H^{12}(C^2H^4)^2O^8 \\ C^{22}H^{22}(C^2H^4)NO^6 \end{array} \right.$$

in *Bimethylmeconin* $= C^{16}H^{12}(C^2H^4)^2O^8$ — das gewöhnliche bisher bekannte Meconin — und in *Methylcotarnin* $= C^{22}H^{22}(C^2H^4)NO^6$, und scheint daher das im Opium gefundene Meconin einen solchen Ursprung zu haben (also nicht fertig gebildet darin vorzukommen; aber dann würde man daneben auch das Methylcotarnin finden müssen).

Wird ferner das salzsaure Trimethylnornarkotin mit einer Lösung von Eisenchlorid erhitzt, so verwandelt es sich damit nach

$$\left. \begin{array}{r} C^{38}H^{34}(C^2H^4)^3NO^{14} + HCl \\ 2HO + 2FeCl^3 \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} 2HCl + 4FeCl \\ C^{16}H^{12}(C^2H^4)^2O^{10} \\ C^{22}H^{22}(C^2H^4)NO^6 + HCl \end{array} \right.$$

einerseits in Salzsäure und Eisenchlorür, und anderseits in *Bimethylnoropiansäure* $= C^{16}H^{12}(C^2H^4)^2O^{10}$ und in *salzsaures Methylcotarnin* $= C^{22}H^{22}(C^2H^4)NO^6 + HCl$.

b. Das *Bimethylnornarkotin* erfährt beim Erhitzen mit Wasser eine ganz analoge Verwandlung, nämlich nach

$$C^{38}H^{34}(C^2H^4)^2NO^{14} = \left\{ \begin{array}{l} C^{16}H^{12}(C^2H^4)O^8 \\ C^{22}H^{22}(C^2H^4)NO^6 \end{array} \right.$$

in *Methylmeconin* $= C^{16}H^{12}(C^2H^4)O^8$ und in *Methylcotarnin* $= C^{22}H^{22}(C^2H^4)NO^6$, und ebenso verwandelt sich auch das salzsaure Bimethylnornarkotin beim Erhitzen mit Eisenchlorid ganz analog nach

$$\left. \begin{array}{r} C^{38}H^{34}(C^2H^4)^2NO^{14} \\ 2HO + 2FeCl^3 \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} 2HCl + 4FeCl \\ C^{16}H^{12}(C^2H^4)O^{10} \\ C^{22}H^{22}(C^2H^4)NO^6 + HCl \end{array} \right.$$

einerseits in Salzsäure und Eisenchlorür, und anderseits in *Methylnoropiansäure* $= C^{16}H^{12}(C^2H^4)O^{10}$ und in *salzsaures Methylcotarnin* $= C^{22}H^{22}(C^2H^4)NO^6 + HCl$.

Das hier von beiden Narkotinbasen in a und b als Product auftretende Methylcotarnin oder vielmehr Methylnorcotarnin ist die von Wöhler 1844 entdeckte und einfach *Cotarnin* genannte Base.

c. Die *Bimethylnoropiansäure* $= C^{16}H^{12}(C^2H^4)^2O^{10}$ ist die 1844 von Wöhler entdeckte und einfach *Opiansäure* $= C^{20}H^{20}O^{10}$ genannte Säure. Erhitzt man dieselbe mit einer verdünnten Lösung von zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure, so wird sie durch 2 Atome Sauerstoff aus der Chromsäure einfach nach

$$\left. \begin{array}{r} C^{20}H^{20}O^{10} \\ O^2 \end{array} \right\} = C^{20}H^{20}O^{12}$$

zu *Hemipinsäure* $= C^{20}H^{20}O^{12}$ oxydirt, die beim Erhitzen bis auf

$+170°$ 2 At. Wasser verliert und zu einem Anhydrid $= C^{20}H^{16}O^{10}$ wird, welches mit absolutem Alkohol unverändert krystallisirt werden kann, aber mit 90procentigem Weingeist *Aethyl-Hemipinsäure* $= C^{20}H^{18}(C^4H^{10})O^{12}$ liefert.

Die Bimethylnoropiansäure verliert ferner beim Erhitzen bis etwas über ihren Schmelzpunkt aus 4 Atomen 2 oder aus 2 Atomen 1 Atom Wasser und verwandelt sich in einen aus Alkohol krystallisirbaren Körper $= C^{80}H^{76}O^{38}$ oder $C^{40}H^{38}O^{19}$, der von der Bimethylnoropiansäure verschieden ist.

Die Bimethylnoropiansäure wird endlich durch 2 Aequivalente nascirenden Wasserstoff nach

$$\left.\begin{matrix} C^{16}H^{12}(C^2O^4)^2O^{10} \\ 2H \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 2HO \\ C^{16}H^{12}(C^2H^4)^2O^8 \end{matrix}\right.$$

ganz einfach unter Bildung von Wasser zu dem Bimethylmeconin reducirt.

d. Das *Bimethylmeconin* $= C^{16}H^{12}(C^2H^4)^2O^8$ bildet sowohl mit salpetriger Säure als auch mit Salpetersäure ein Nitromeconin.

e. Das *Methylcotarnin* $= C^{22}H^{22}(C^2H^4)NO^6$ wird durch verdünnte Salpetersäure ganz einfach nach

$$\left.\begin{matrix} C^{22}H^{22}(C^2H^4)NO^6 \\ 4HO \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C^2H^{10}N \\ C^{22}H^{24}O^{10} \end{matrix}\right.$$

unter Aufnahme der Bestandtheile von 4 Atomen Wasser in *Methylamin* $= C^2H^{10}N$ und in *Cotarninsäure* $= C^{22}H^{24}O^{10}$ verwandelt, dagegen durch concentrirte Salpetersäure zu *Apophyllensäure* $= C^{16}H^{14}NO^8$ etc. oxydirt.

Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure gibt das Methylcotarnin ganz einfach nach

$$\left.\begin{matrix} C^{22}H^{22}(C^2H^4)NO^6 \\ 2HO + 2HCl \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C^2H^6Cl \\ C^{22}H^{26}NO^8 + HCl \end{matrix}\right.$$

Methylchlorür $= C^2H^6Cl$ und *salzsaure Cotarnaminsäure* (Cotarnamin?) $= C^{22}H^{26}NO^8 + HCl$. — Jodwasserstoff gibt ein ganz analoges Resultat.

Zum Schluss stellen Matthiessen und Wright alle hier und in den früheren Jahresberichten bereits mitgetheilten Resultate kurz und in genetischer Folge nacheinander zusammen.

Atropinum purum und *Atropinum sulphuricum*. Anschliessend an seine früheren (Jahresb. für 1867 S. 288) unklar gebliebenen Mittheilungen über diese beiden wichtigen Heilmittel legt Hager (Pharmac. Centralhalle X, 130) neue und auf Versuche gestützte Erfahrungen vor, nach denen der Handel doch wirklich zwei in ihren Eigenschaften und Wirkungen verschiedene *Atropinarten* darbietet, welche auch Aerzte durch die Specialnamen *anglicum* und *germanicum* unterscheiden, weil sie eine ungleiche Wirkung äussern, welche Hager auch bei Versuchen an sich selbst erfahren und bestätigt gefunden hat. Das *englische* Atropin erweiterte nämlich die Pupille im Auge ganz schmerzlos und ohne ihn in seiner Arbeit zu stören, während das *deutsche* zwar die Pupille erweiterte, aber mit unangenehmen Neben-Erfolgen, indem er das Auge län-

gere Zeit geschlossen halten musste und zum Schreiben ausser Stande war, weil er nur unsicher sehen konnte. Er hatte die applicirten Mengen nicht bestimmt und lässt es dahin gestellt, ob er nicht vielleicht von dem deutschen etwas mehr als von dem englischen angewandt habe, aber durch die Reaction, welche er dann mit beiden Atropinarten vergleichend anstellte, klärten sich die von ihm und von Aerzten gemachten Beobachtungen doch jedenfalls als richtig und zwar dahin auf, dass das englische Atropin als reines Atropin angesehen werden kann, dass das deutsche dagegen einen grösseren oder geringeren Gehalt von einer anderen organischen Base einschliesst, und dass das ihm früher vorgelegene, violette Punkte beim Aufbewahren bekommende Atropin doch nicht englisches, sondern deutsches Atropin war. In der dem wahren Atropin beigemengten Base glaubt er das *Belladonnin* von Hübschmann (Jahresb. für 1858 S. 29) vermuthen zu dürfen (nicht das Belladonnin von Lübekind — Archiv der Pharmacie 1839 S. 75 —, welches nur kohlensaures Ammoniak gewesen zu seyn scheint), was er zu bestimmen nicht weiter verfolgt hat, wogegen er aber in der *Pikrinsalpetersäure* ein Reagens ermittelte, wodurch man den Gehalt an der fraglichen Base ermitteln kann, indem dieselbe damit einen gelben Niederschlag gibt, während das wahre reine Atropin dadurch nicht gefällt wird. Zu dieser Reaction bringt man etwa 1 Centigramm des reinen oder schwefelsauren Atropins in eine Probirröhre, setzt 5 bis 10 Grammen Wasser und 5 bis 10 Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzu und, nach erfolgter Lösung, eine Lösung der Pikrinsalpetersäure in Wasser im Ueberschuss; ist nun die fremde fragliche Base zugegen, welche die guten Wirkungen des Atropins unangenehmer abändert, so entsteht ein ihrer Quantität entsprechender stärkerer oder schwächerer gelber Niederschlag: das Simon'sche Präparat gab z. B. nur eine schwache Trübung, das eigentlich deutsche dagegen eine starke Fällung. Diese Prüfung ist daher von nun an stets anzustellen.

Daraus folgt augenscheinlich, dass alle Differenzen zwischen Präparaten aus verschiedenen Ländern immer einen natürlichen Grund haben.

In einer Nachschrift hierzu (am angef. O. S. 138) bemerkt Hager, dass die violetten Punkte, welche das mehr erwähnte, nunmehro deutsche Atropin zuweilen beim Aufbewahren bekomme, wahrscheinlich von einem Chromogen aus der Wurzel herrührten, welches bei der Bereitung nicht völlig abgeschieden sey, und welches in seinem bei der Aufbewahrung veränderten und dadurch gefärbten Zustande vielleicht das *Atrosin* von Hübschmann (Jahresb. für 1863 S. 26) betreffe. Seiner Ansicht nach ist dieses Chromogen nur in der frischen, aber kaum mehr in der getrockneten Belladonnawurzel enthalten, und daher auch nicht in dem aus der getrockneten Wurzel bereiteten Atropin. Von selbst würde daraus folgen, dass man dasselbe nur aus der trocknen Wurzel bereiten möge.

Hyoscyaminum. Ueber das *Hyoscyamin* hat Thorey (Pharmac. Zeitschrift für Russland VIII, 265—302 und 333—354) eine vortreffliche Arbeit geliefert, und zwar in Folge einer von der Med. Facultät gestellten Preisfrage, für deren Beantwortung ihm dann eine goldene Medaille zu Theil wurde.

Die gestellte Preisfrage verlangte die Ermittelung der besten Bereitungsweise des Hyoscyamins, der Zusammensetzung dieser Base und der Beziehungen derselben zu dem Gehalt an Salpeter in der Bilsenpflanze (Hyoscyamus niger).

In der ersten Beziehung beginnt Thorey in seiner Abhandlung mit einer ausführlichen und kritischen Darstellung aller bisher zur *Bereitung* des Hyoscyamins von Brandes (1821 bis 1824), Geiger und Hesse (1833), Kletzinsky, Ludwig, Tilden, Schoonbrodt & Rennard angegebenen und seit 1865 auch in diesen Jahresberichten mitgetheilten Methoden (die von Wadymar — Jahresb. für 1868 S. 285 — scheint ihm damals noch nicht bekannt gewesen zu seyn), und nach sehr zahlreichen eignen Isolirungs-Versuchen des Hyoscyamins aus Wurzel, Stengel, Kraut und Samen nach den Vorschriften derselben und nach eignen Ermittelungen findet Thorey den Samen am zweckmässigsten und vortheilhaftesten dazu, wenn man ihn in der folgenden Weise bearbeitet:

Zunächst wird der Bilsensame zu Pulver zerstossen, dann davon z. B. 2 Pfund durch zwei- höchstens dreimaliges Behandeln mit Petroleumäther bei +30 bis 40° von fettem Oel befreit und von dem rückständigen Pulver durch gelindes Erwärmen der Petroleumäther völlig abgedunstet. Nun wird dieses Pulver zwei Mal nach einander mit 85procentigem Alkohol, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt worden sind, 48 Stunden lang bei +30° digerirend ausgezogen, der Auszug jedesmal ablaufen gelassen und abgepresst. Beide Auszüge werden vermischt, filtrirt und der Alkohol bei +70° insoweit davon abdestillirt, dass das zurückbleibende saure, gelbe und mit ausgeschiedenen Harzpartieen gemengte Liquidum von den 2 Pfund Samen etwa 180 Grammen beträgt. Diesem Liquidum setzt man noch 100 Grammen Wasser zu, wodurch sich noch mehr Harz abscheidet; nun wird wieder auf einem Wasserbade bis zu 180 Grammen verdunstet, filtrirt und im Vacuo auf 90 Grammen verdunstet. Diese Flüssigkeit wird, wenn sie es noch nicht genug seyn sollte, mit Salzsäure bestimmt sauer gemacht, einige Male mit Chloroform ausgeschüttelt, um fremde Körper daraus wegzunehmen, nach Abscheidung des Chloroforms mit Kali alkalisch gemacht und nun das dadurch freigemachte Hyoscyamin einige Male durch heftiges Schütteln mit neuem Chloroform ausgezogen. Die hierbei gesammelten Lösungen des Hyoscyamins in Chloroform werden vermischt, so oft wiederholt mit Wasser geschüttelt, bis sich dasselbe nicht mehr färbt (das Wasser zieht dabei kein Hyoscyamin aus dem Chloroform aus), nun mit schwach salzsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt, wodurch das Chloroform das Hyoscyamin an dieses Wasser als salzsaures Hyoscyamin abgibt und daher das-

selbe beim Verdunsten dieses Salz liefert, was nach dem Trocknen noch etwas mit absolutem Alkohol gewaschen werden muss. Auf diese Weise bekam Thorey aus den 2 Pfund Bilsensamen 0,4938 Grammen des salzsauren Hyoscyamins in gelblich weissen und kreuzförmig gruppirten Nadeln. Will man nun das reine Hyoscyamin haben, so löst man dieses salzsaure Salz in Wasser, macht die Lösung mit Kali alkalisch und zieht das dadurch freigemachte Hyoscyamin mit Chloroform oder Benzin aus, welche beide dann beim langsamen Verdunsten das Hyoscyamin krystallisirt zurücklassen. Man kann es aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit auch mit Aether und Amyl-Alkohol ausziehen, aber beide Lösungsmittel lassen das Hyoscyamin beim Verdunsten völlig amorph zurück.

Je nachdem man also das Hyoscyamin mit den beiden letzteren oder den beiden ersteren Lösungsmitteln ausgezogen und durch Verdunsten daraus erzielt hat, ist es *amorph* oder *krystallisirt* und in beiden Fällen farblos und geruchlos. Aus Chloroform krystallisirt es in rhombischen Tafeln und aus Benzin in feinen Nadeln. Es löst sich in warmem Wasser, in verdünntem Alkohol, in Aether, Chloroform, Benzin, Amyl-Alkohol und in verdünnten Säuren; schwerer löst es sich in kaltem Wasser und in absolutem Alkohol. Es sinkt in Wasser zu Boden. Im reinen Zustande ist es luftbeständig, zieht aber, wenn nicht rein, etwas Feuchtigkeit an. Es schmeckt bitter, reagirt in Lösungen alkalisch. Die Lösung in Wasser wird durch *Jod* kermesfarbig, durch *Gerbsäure* weiss, durch *Jodwismuth-Jodkalium* roth und amorph, durch *Phosphormolybdänsäure* gelb und allmälig blau werdend und durch *Pikrinsalpetersäure* gelb und feinkörnig gefällt. Mit den gewöhnlichen Säuren bildet es leicht und gut krystallisirende Salze; das *Salzsaure Hyoscyamin* krystallisirt, wie schon erwähnt, in eigenthümlich kreuzförmig gruppirten Nadeln, und das

Schwefelsaure Hyoscyamin in langen, seideglänzenden, büschelförmig oder garbenförmig gruppirten Prismen. Die Salze mit *Essigsäure*, *Phosphorsäure* und *Salpetersäure* krystallisiren in feinen geraden Nadeln.

Die Lösungen der Salze werden durch *kaustische* und *kohlensaure Alkalien* weiss, aber wegen der Löslichkeit des Hyoscyamins in Wasser nur unvollständig, und aus sehr verdünnten Lösungen daher gar nicht gefällt. Die Lösungen der Salze werden ferner gefällt durch *Goldchlorid* ganz weiss, aber nicht gelb, wie wohl angeführt wird, vorausgesetzt, dass keine durch das Goldchlorid gelb fällende fremde Körper vorhanden sind. Durch *Platinchlorid* erzeugt sich langsam ein gelber krystallinischer Niederschlag.

Eine Elementar-Analyse hat Thorey mit dem Hyoscyamin nicht ausgeführt, weil er dazu keine hinreichende Menge davon hatte. Die vorliegende Analyse von Kletzinsky (Jahresb. für 1866 S. 271) scheint ihm kein wahrscheinliches Resultat gegeben zu haben, und die Analyse von Wadgymar ist ihm offenbar nicht bekannt gewesen.

Bei den zahlreichen Darstellungsversuchen ist Thorey auch auf eine wahrscheinlich eigenthümliche in rhombischen Tafeln krystallisirende *Säure* und auf einen harzartigen und stickstoffhaltigen Körper gestossen, ohne aber wegen der geringen Menge über die Bedeutung derselben ins Klare gekommen zu seyn.

Für die Ermittelung der zweiten Frage, nämlich der Beziehungen des Gehalts an Hyoscyamin zu dem des salpetersauren Kali's in der Bilsenpflanze hat Thorey den Gehalt an beiden Körpern a) in der Wurzel, den Stengeln und den Blättern *vor der Blüthe*, b) in denselben Theilen *zur Zeit der Blüthe*, c) in denselben Theilen und zugleich in den Früchten + Samen *zur Zeit der Fruchtbildung* und d) in dem *Samen*, und zwar sowohl von bei *Pleskau* im russischen Gouvernement Pleskow und bei *Mütta* bei Dorpat *wild gewachsenen*, als auch im botanischen Garten zu Dorpat *cultivirten* Bilsenpflanzen quantitativ bestimmt. Die Samen dazu waren auch von *Blankenburg* am Harz und von *Plahnen* bei Frauenburg in Curland bezogen worden.

Die quantitative Bestimmung des *Hyoscyamins* geschah nach der Titrirmethode von Mayer (Jahresb. für 1863 S. 135) unter Annahme, dass jeder Cub. Centimeter der $^1/_{10}$ Normallösung vom Kalium-Quecksilberjodid einen Wirkungswerth auch für 0,0195 Grammen Hyoscyamin habe, welcher von Koppe (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 99) für das Atropin ermittelt worden ist. Die quantitative Ermittelung des *Salpeters* wurde nach den von Franz Schulze in seiner „Gasvolumetrischen Analyse 1863“ angegebenen Verfahren ausgeführt.

Die ganz speciell und tabellarisch mitgetheilten Resultate sind aus der umstehenden, für diesen Bericht genügenden, zusammengedrängteren Uebersicht zu ersehen, worin a) die *frische* und b) die *trockne* Substanz bedeutet.

		Gehalt an *Hyoscyamin* in Procenten								Gehalt an *Salpeter* in Procenten					
		wildwachsend						cultivirt		wildwachsend				cultivirt	
		Pleskau		Mütta		Blankenburg	Plahnen	Bot. Garten in Dorpat		Pleskau		Mütta		Bot. Garten in Dorpat	
		a	b	a	b			a	b	a	b	a	b	a	b
Blüthenlose Pflanzen	Blätter	0,031	0,208	0,029	0,188	—	—	0,023	0,154	0,318	2,082	0,204	1,328	0,182	1,221
	Stengel	0,014	0,075	0,020	0,084	—	—	0,017	0,070	0,091	0,383	0,147	1,198	0,039	0,162
	Wurzel	0,010	0,059	0,006	0,032	—	—	0,005	0,027	0,042	0,248	0,020	0,106	0,020	0,107
Blühende Pflanzen	Blätter	0,039	0,224	0,029	0,158	—	—	0,027	0,147	0,294	1,692	0,206	1,120	0,186	1,015
	Stengel	0,013	0,046	0,009	0,030	—	—	0,009	0,032	0,081	0,101	0,054	1,182	0,042	0,149
	Wurzel	0,046	0,163	0,031	0,142	—	—	0,032	0,139	0,030	1,193	0,047	0,170	0,044	0,192
Fructificirende Pflanzen	Blätter	0,030	0,042	0,022	0,055	—	—	0,032	0,155	0,195	0,275	0,201	0,056	0,196	0,948
	Stengel	0,002	0,003	0,003	0,004	—	—	0,007	0,009	0,010	0,011	0,008	0,009	0,035	0,044
	Wurzel	0,031	0,038	0,038	0,049	—	—	0,021	0,028	0,026	0,050	0,019	0,042	0,018	0,024
	Früchte + Samen	0,061	0,066	0,057	0,086	—	—	0,048	0,075	0,076	0,083	0,069	0,103	0,082	0,128
Samen		—	0,061	—	0,057	0,105	0,160	—	0,048	—	—	—	—	—	—

Aus diesen Resultaten entwickelt Thorey nun die folgenden sehr wichtigen Folgerungen:

Vom *Hyoscyamin* zeigt sich der Gehalt, bei einem Vergleich desselben in den getrockneten Substanzen, in den Blättern vorherrschend, dann folgen die Samen, hierauf die Wurzeln und schliesslich die Stengel.

Auf den verschiedenen Entwickelungsstufen wechselt der Gehalt an Hyoscyamin in allen diesen Theilen so, dass er in der Fructificationsperiode in den Samen, wenn er auch nicht den der Blätter in der für dieselben günstigsten Jahreszeit erreicht, doch den in diesen übersteigt.

In der blüthenlosen Periode (Ende Mai) sind die Blätter reicher an Hyoscyamin, wie auf allen anderen Entwickelungsstufen der Pflanze, und ihnen schliessen sich die Wurzel und darauf die Stengel an. Besonders zeigt sich dieses Verhältniss bei den wildwachsenden, weniger bei den cultivirten Pflanzen.

Während der Blüthezeit (Ende Juny) sehen wir den Gehalt an Hyoscyamin sowohl in den Blättern als auch in den Stengeln meist etwas abnehmen, dagegen in den Wurzeln zunehmen, wiewohl die Blätter doch immer reicher an Hyoscyamin bleiben, wie die Stengel und Wurzeln. Zu dieser Blüthezeit kann auch die Bereitung des Hyoscyamins aus den Wurzeln als lohnend angesehen werden.

Zur Zeit der Fructification (August — September) nimmt der Gehalt an Hyoscyamin in den Blättern noch mehr ab, gleichwie auch dann eine Verminderung desselben in den Stengeln und Wurzeln erfolgt. In dieser Periode sind daher die Samen das an Hyoscyamin reichste Material, wiewohl die Blätter von den im botanischen Garten zu Dorpat davon als eine Ausnahme erscheinen, aber zum Arzneigebrauch müssen die Blätter stets vor Beginn der Blüthe eingesammelt werden.

Terrestrische und klimatische Verhältnisse haben auf den Gehalt an Hyoscyamin in der Pflanze einen wesentlichen Einfluss. So zeigen sich die an den Abhängen des Welikauufers bei der Stadt Pleskau bedeutend reicher an Hyoscyamin, wie die aus der Umgegend von Mütta, und diese wiederum viel reicher, als die im botanischen Garten zu Dorpat cultivirten Pflanzen. So zeigen sich ferner die unter günstigen klimatischen Verhältnissen bei Blankenburg am Harz entwickelten Samen reicher an Hyoscyamin, wie die drei übrigen Arten.

Der *Salpeter* findet sich in allen Theilen der Bilsenpflanze und zwar am reichlichsten in den Blättern auf allen ihren Entwickelungsstufen. In den einzelnen Perioden kommen jedoch auch Schwankungen vor, welche unverkennbar mit dem Gehalt an Hyoscyamin in naher Beziehung stehen.

Vor der Blüthezeit ist der Gehalt an Salpeter am grössten und überhaupt grösser, wie in allen folgenden Perioden. Auf die Blätter folgen die Wurzeln und auf diese wiederum die Stengel, welche Folge auch in dem Gehalt an Hyoscyamin stattfindet.

Während der Blüthe nimmt der Gehalt an Salpeter in den Blättern und Stengeln ab, in den Wurzeln dagegen zu. Entsprechend nahm auch der Gehalt an Hyoscyamin in den Blättern etwas ab.

In der Fructificationsperiode sehen wir den Gehalt an Salpeter nicht bloss in den Blättern und Stengeln, sondern auch in den Wurzeln und in diesen gerade sehr bedeutend abnehmen. Die Früchte und Samen zeigen in dieser Periode den geringsten Gehalt an Salpeter, während die Samen gerade in der Fructificationszeit den grössten Gehalt an Hyoscyamin besitzen.

Terrestrische und klimatische Verhältnisse scheinen die Production des Salpeters ebenfalls zu beeinflussen.

Die Resultate, welche Thorey bei der Bestimmung des fetten Oels im Bilsensamen und bei der chemischen Untersuchung von *Hyoscyamus albus* erhalten hat, sind schon S. 56 in diesem Berichte mitgetheilt worden.

Emetinum. Anschliessend an die S. 64 mitgetheilte Bestimmung des Werths von zwei Brechwurzeln hat Lefort (Journ. de Pharm. et de Ch. 4. Ser. IX, 241) auch die Bereitung, die Eigenschaften und die Zusammensetzung des *Emetins* studirt und die dabei erhaltenen Resultate mitgetheilt.

Was die *Bereitung* anbetrifft, so erklärt Lefort diejenige für die beste, welche Leprat in einer besonderen Schrift (Thése presentée et soutenue à l'école de Pharmacie de Paris, 1853) angewandt und empfohlen hat, bezweifelt aber gewiss mit Recht die Angabe desselben, dass er nach derselben 6 bis 7 Procent Emetin aus der Brechwurzel erhalten habe, insofern dieselbe nach der Menge von gallusgerbsaurem Emetin, welche er bei der Werthbestimmung daraus erhalten habe, ja nicht über 1 Procent reines Emetin enthalten könne. Da nun Leprat's Verfahren nicht zur allgemeinen Kenntniss gekommen zu seyn scheint, so will ich dasselbe hier mit den Abänderungen vorführen, welche Lefort darin noch zweckmässig gefunden hat:

Das Pulver der Wurzel (welches ohne Zweifel auch von der S. 66 aufgeführten granadaer Brechwurzel bereitet worden seyn kann) wird deplacirend zuerst mit 86- und darauf mit 56procentigem Alkohol bis zur Erschöpfung ausgezogen. Darauf werden die vermischten und filtrirten Auszüge durch Destillation von Alkohol befreit und der Rückstand auf einem Wasserbade zur Syrupconsistenz verdunstet. Den Rückstand versetzt man nun mit der Lösung von 2 Theilen Kalihydrat für je 100 Theile angewandtes Brechwurzelpulver in wenig Wasser, fügt eine der Mischung gleiche Volummenge Chloroform hinzu, schüttelt kräftig durcheinander und lässt einige Tage ruhig stehen. Da sich das Emetin sehr leicht in Kalilauge löst und in dieser Lösung beim Zutritt der Luft sehr leicht verändert, so muss diese Behandlung in einem fast ganz angefüllten und gut verschlossenen Gefäss vorgenommen werden. Nachdem man das dann wieder abgesonderte emetinhaltige Chloroform von der dadurch nicht gelösten Masse klar abgeschieden hat, wird dieselbe Behandlung derselben mit neuem Chloroform so oft wiederholt, bis sich dasselbe nicht mehr damit färbt. Alle Chloroform-Auszüge werden vermischt, filtrirt und das Chloroform davon abdestillirt. Das dabei zurückbleibende Emetin wird nun von einer anklebenden harzigen Masse auf die Weise befreit, dass man es mit einer schwachen Säure behandelt, das dabei ungelöst bleibende Harz entfernt, und die Lösung genau mit nur so vielem Ammoniakliquor versetzt, als gerade zur Ausfällung des Emetins erforderlich ist, weil diese Base in Ammoniak löslich ist und man durch einen Ueberschuss von demselben einen entsprechenden Verlust haben würde. Das ausgefällte Emetin wird abfiltrirt, gehörig mit Wasser ausgewaschen, unter +50° getrocknet, durch Behandeln mit Aether von anhängenden Harzresten befreit und wieder getrocknet. — Das gewiss sehr practische Verfahren von Merck, welcher das Emetin zur Reinigung mit Quecksilberchlorid ausfällt etc. scheint Lefort nicht gekannt und vergleichend geprüft zu haben.

Die *Eigenschaften* des so bereiteten Emetins sind nach Lefort folgende: Es ist ein amorphes, fast weisses, weniger rein aber graulichweisses, geruchloses Pulver, schmeckt bitter, löst sich bei +15° in 1000 Theilen Wasser und die stets gelbliche Lösung reagirt bestimmt alkalisch. Von starkem Alkohol und von Chloroform wird es nach allen Verhältnissen aufgelöst, kann aber daraus durch Verdunsten nicht krystallisirt erhalten werden. Aether und fette Oele lösen nur eine sehr geringe Menge davon auf. An der Luft färbt es sich allmälig braun, zieht aber kein Wasser bis zum Zerfliessen an. Von Kalilauge und Natronlauge wird es sehr leicht aufgelöst und die Lösung absorbirt sehr begierig Sauerstoff, der darauf oxydirend und zerstörend wirkt. Ammoniakliquor löst es in geringerer Menge wie die fixen Alkalien, und wird dadurch partiell neutralisirt. Vermischt man es mit kaustischem Kalk oder mit gebrannter Magnesia und stellt das Gemenge an die Luft, so färbt sich dasselbe durch Veränderung des Emetins oder eines noch anhängenden Harzes safrangelb. Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure werden leicht durch Emetin gesättigt, und während die Salze mit den ersteren 3 Säuren sehr leicht löslich und unkrystallisirbar sind, ist das mit der letzteren beim Entstehen zwar sehr voluminös, sintert aber dann bald zu einer pechartigen und unkrystallisirbaren Masse zusammen, welche 100 Theile Wasser zur Lösung bedarf, und daher wird die Lösung aller leicht löslichen Emetinsalze in dieser Art durch *salpetersaures Kali* gefällt. Gerbsäure fällt das Emetin aus seinen Lösungen in Wasser, Alkohol und Säuren. Aus der Lösung in Alkohol scheiden Jod und Kaliumbijodid ein braunes und in Wasser leicht lösliches Product von dem Emetin aus. Aus der Lösung von Emetinsalzen scheiden Quecksilberchlorid und Kalium-Quecksilberchlorid schön weisse Doppelsalze ab, die sich nicht in Wasser, aber in Alkohol lösen. Das hellgelbe Doppelsalz, welches Platinchlorid aus den Emetinsalzen niederschlägt, ist dagegen in Wasser, aber wenig in Alkohol löslich. Die Salze des Emetins werden auch durch molybdänsaures (phosphormolybdänsaures?) Ammoniak und durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt. Das Emetin schmilzt schon bei +70° zu einer braunen durchsichtigen Extractmasse und wird darauf in höherer Temperatur zerstört.

Die *Zusammensetzung* wurde nur durch eine Elementar-Analyse erforscht, und ergab dieselbe

Kohlenstoff	64,57	Stickstoff	7,77
Wasserstoff	4,30	Sauerstoff	22,95,

wonach Lefort die Formel $C^{30}H^{44}NO^{8}$ dafür berechnet, welche sehr gut damit übereinstimmt, die aber, da das Emetin keine gut krystallisirende oder sonst characteristische Salze bildet, und sie bis jetzt nur erst durch das Sättigungsvermögen der Schwefelsäure und Salzsäure controlirt werden konnte, wahrscheinlich zu $C^{60}H^{88}N^{2}O^{16}$ verdoppelt werden muss, indem bei allemal zwei Versuchen 100 Theile Emetin 8,45 und 7,87 Theile *Schwefelsäure* und

5,79 und 6,44 Theile *Salzsäure* zur Sättigung verbrauchten, während die Formeln $C^{60}H^{88}N^{2}O^{16}+SO^{3}$

$C^{66}H^{88}N^{2}O^{16}+HCl$

nur 7,07 Theile Schwefelsäure und 6,47 Theile Salzsäure voraussetzen, in Folge dessen diese Resultate zwar nicht sehr genau, aber doch viel mehr dem verdoppelten Atomgewicht entsprechen.

Brucinum. An das von Palm (Jahresb. für 1864 S. 176) beobachtete abnorme Verhalten des *Brucins* gegen KS und KS^{5} reiht sich ein damit im Zusammenhange stehendes, ebenfalls eigenthümthümliches Verhalten, welches Cotton (Journ. de Pharm. et de Ch. 4. Ser. X, 18 und 58) beobachtet und zur Unterscheidung von Morphin (nicht auch noch von anderen Basen?) mitgetheilt hat, und welches darin besteht, dass eine Lösung von salpetersaurem Brucin, auf +40 bis 50° erhitzt, wobei sie bekanntlich schön roth wird, und dann mit nicht zu viel von einer concentrirten Lösung von Natriumsulfhydrat = NaS+HS versetzt, sich zunächst violett und darauf *grün* färbt (während Sulfite, Hyposulfite, Zinnchlorür und andere reducirend wirkende Körper die rothe Lösung nur violett färben). Das grüne Product nennt Cotton *Amethystin* und er gibt von der grün gewordenen Flüssigkeit folgende Eigenschaften an: Ihre Farbe ist dem Aldehydgrün des Handels sehr ähnlich; Alkalien verändern die Farbe nicht, aber Säuren ertheilen ihr eine rosenrothe Farbe mit Entwickelung von Schwefelwasserstoff aus dem Natriumsulfhydrat; im Verlauf von 1 oder 2 Tagen verschwindet die grüne Farbe unter Bildung eines grünlichen Niederschlags. — Die grüne Färbung kann noch deutlich erkennbar hervorgebracht werden, wenn nur 2 Milligrammen Brucin vorhanden sind und man vorsichtig arbeitet.

Baudrimont (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4. Ser. X, 58) gibt an, dass ihm diese Reaction schon lange bekannt gewesen sey, aber auch, dass er an dem Brucin verschiedene Beobachtungen gemacht habe, welche auf eine complexe Natur desselben hindeuteten, ohne aber schon jetzt zu einer sicheren Beurtheilung derselben gekommen zu seyn.

Die Erfahrung, dass man aus jedem Brucin des Handels mit Wasser einen Körper in geringer Menge ausziehen könne, welcher auf die Trommer'sche Zuckerprobelösung reducirend einwirke, liess ihm ferner vermuthen, dass das Brucin ein Glucosid sey, welches durch Wasser unter Ausziehen von Zucker, den er für Lävulose zu halten geneigt ist, partiell zersetzt werde, und als er dann von 3 Atomen Brucin ($1=C^{46}H^{52}N^{2}O^{8}$) die Bestandtheile von 2 Atomen Zucker ($1=C^{6}H^{12}O^{6}$) abzog, behielt er einen Complex übrig, der durch 3 dividirt die Formel $C^{42}H^{44}N^{2}O^{4}$ lieferte, welche die des Strychnins ist, glaubte er annehmen zu dürfen, dass das Brucin ein aus Strychnin und Zucker gepaarter Körper sey. Allein die zum Beweise dieser Annahme angestellten Versuche ergaben durchaus kein dafür günstiges Resultat. Durch Behandlung mit Säuren (welche bekanntlich Glucoside in Zucker etc. spalten)

konnte weder Strychnin noch deutlich Zucker daraus erhalten werden, und es erzeugte sich dabei nur ein rother, dem Chinaroth ähnlicher Körper. Nur wenn die Erhitzung mit der Salzsäure oder Schwefelsäure in einer verschlossenen Röhre auf +125° gesteigert wurde, so erzeugte sich zwar kein Strychnin, aber eine Flüssigkeit, welche auf die Trommer'sche Zuckerprobeflüssigkeit reducirend einwirkte, und bei einem Versuche dieser Art mit Salzsäure fand er in der Flüssigkeit salzsaures Ammoniak, während sich das abgeschiedene gelbe Kupferoxydulhydrat in Salzsäure mit Entwickelung eines deutlichen Geruchs nach Bittermandelöl auflöste, woraus ihm zu folgen scheint, dass das Strychnin eine Combination von 3 Atomen Bittermandelöl und 2 Atomen Ammoniak minus 2HO ($3 \times C^{14}H^{12}O^2 + 2NH^3 = C^{42}H^{44}N^2O^4 - 2HO$), das Brucin dagegen eine Combination von 9 Atomen Bittermandelöl, 6 Atomen Ammoniak und 2 Atomen Zucker minus 6HO ($9 \times C^{14}H^{12}O^2 + 6NH^3 + 2C^6H^{12}O^6 - 6HO$) sey.

Als Baudrimont darauf das Brucin in einer verschlossenen Röhre mit Kali dem Einfluss einer Temperatur von +125° aussetzte, erzeugte sich ebenfalls ein auf die Trommer'sche Zuckerprobeflüssigkeit reducirend wirkender Körper, woraus aber nichts zu folgern ist, weil auch Morphin, Strychnin, Chinin und andere Basen dasselbe thun und weil jene Flüssigkeit auch für sich auf +125° erhitzt schon reducirtes Kupfer abscheidet.

Endlich so hat Baudrimont gefunden, dass das Brucin beim Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure bis zu +125° ein mit grüner Flamme verbrennbares Gas abgibt (dieses Gas dürfte wohl nur Methylchlorür seyn, gleichwie Brucin mit Salpetersäure salpetrigsaures Methyloxyd hervorbringt — Jahresb. für 1854 S. 140 —, und scheint darin wohl ein neuer Beweis zu liegen, dass das Brucin *Methylen* als integrirendes Verbindungsglied einschliesst). Baudrimont's Berechnungen schliessen allerdings geradeauf ab, aber für seine theoretischen Ansichten über das Brucin scheint mir kein factischer Beweis geliefert worden zu seyn. Dass organische Basen wirklich Methylen einschliessen können, steht nicht mehr allein da, indem Codein und Narkotin (S. 298 u. 299) sich völlig analog verhalten.

Chininum. Aus dem *Chinin* $= C^{40}H^{48}N^2O^4$ hat Kerner (Zeitschrift für Chemie N. F. V, 593) durch übermangansaures Kali ein interessantes Verwandlungsproduct erhalten und dasselbe

Hydroxyl-Chinin genannt, zusammengesetzt nach der Formel $C^{40}H^{52}N^2O^8$, zufolge welcher er es nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix} C^{40}H^{48}N^2O^4 \\ 2HO \\ 2O \end{matrix}\right\} = C^{40}H^{52}N^2O^8$$

als auf die Weise entstanden betrachtet, dass sich aus 2 Atomen Wasser mit 2 Atomen Sauerstoff aus dem übermangansauren Kali 2 Atome Hydroxyl ($1 = HO^2$) erzeugten und beide in die Zusammensetzung des Chinins eintraten, wonach auch der Name des neuen Products zusammengesetzt worden ist. Dass die beiden

Wasseratome nicht als Hydratwasser assimilirt worden sind, folgert Kerner daraus, dass das neue Product nach dem Trocknen bei +115° die obige Zusammensetzung hat und sich dann beim Erhitzen bis zu +140° nur bräunt oder zersetzt, ohne vorher noch Wasser abzugeben. Rationeller muss demnach die Formel $C^{40}H^{48}(HO^2)^2N^2O^4$ geschrieben werden, und jedenfalls besteht darin ein eben so unerwartetes als merkwürdiges Resultat, dass weder die Uebermangansäure noch das Hydroxyl (Wasserstoffsuperoxyd), zwei bekanntlich so energisch oxydirend wirkende Körper, keinerlei oxydirenden Einfluss auf das Chinin selbst haben, sondern dass das Hydroxyl einfach in die Zusammensetzung desselben eintritt und damit ein sehr stabiles, wasserstoffreicheres Product hervorbringt, welches weder die basischen Eigenschaften noch den bitteren Geschmack des Chinins besitzt, und welches wahrscheinlich derselbe geschmacklose und krystallisirbare Körper ist, den Kerner nach starken Dosen von Chinin neben vielem amorphen Chinin sparsam im Harn auffand, wodurch er veranlasst wurde, aus Chinin künstlich ein geschmackloses und krystallisirbares Derivat hervorzubringen, was ihm dann auch gleich mit dem übermangansaurem Kali glückte. Mit diesem Oxydationsmittel hätte man vielmehr die Bildung von *Oxychinin* $= C^{40}H^{48}N^2O^6$ (Jahresb. f. 1858 S. 147 und 1862 S. 158) erwarten sollen, und indem Kerner sein Product mit diesem Körper und mit dem Jodchinin $= C^{40}H^{48}N^2O^4J^2$ (Jahresb. für 1852 S. 136) vergleicht, findet er, dass, während sich bei dem ersteren 2 Atome Sauerstoff und bei dem letzteren 2 Atome Jod in dem Complex des Chinins ein- oder angesetzt hätten, demselben bei seinem Hydroxylchinin 2 Atome Hydroxyl in analoger Weise assimilirt worden seyen.

Durch Abänderung der Verhältnisse konnte Kerner das Chinin nie völlig in das Hydroxyl-Chinin verwandelt bekommen, sondern nur 20 bis höchstens 30 Procent davon. Schon bei Anwendung von wenig übermangansaurem Kali erfolgt eine mit Wärme-Entwickelung, brauner Färbung und Ausscheidung von Mangansuperoxyd verbundene Reaction, durch welche aus dem Chinin *theils* Ammoniak, Kohlensäure und schmierige Harzmassen, *theils* amorphes Chinin und *theils* das Hydroxyl-Chinin hervorgehen, und durch mehr übermangansaures Kali und spätere Anwendung von Wärme kann das Chinin völlig in Ammoniak, Kohlensäure, etwas Humin etc. aufgelöst werden. Die grösste Menge von dem Hydroxylchinin wird noch auf folgende Weise erhalten:

Man löst 1 Theil reines Chinin in überschüssiger Salpetersäure oder Salzsäure, so dass 100 Cub. Centimeter der Lösung etwa 1 Gramm Chinin enthalten, erwärmt dieselbe auf +50 bis 60°, und lässt nun eine concentrirte und ebenfalls auf +50 bis 60° erwärmte Lösung von 2 Theilen übermangansaurem Kali unter stetem Umrühren hineinfliessen, wobei sich die Temperatur der Mischung von selbst um 15 bis 20° erhöht. Dann wird das ausgeschiedene Mangansuperoxyd abfiltrirt, die nun deutlich alkalisch reagirende Flüssigkeit bis auf etwa 1/6 ihres ursprünglichen Volums verdunstet,

stark angesäuert (mit Salzsäure oder Salpetersäure?) und mit einem Glasstabe (wie zum Abscheiden von Weinstein) an den Seitenwänden gerieben, wobei sich das Hydroxylchinin krystallinisch abscheidet. Zum Reinigen von Farbstoff und etwa noch eingeschlossenem Chinin wird es in heissem Wasser gelöst, mit Thierkohle behandelt, aus dem Filtrat wieder krystallisiren gelassen, dann mit verdünnter Natronlauge umkrystallisirt, mit starkem Alkohol gewaschen und getrocknet.

Das Hydroxylchinin bildet kleine, farblose, harte und glasglänzende Krystalle, die geschmacklos sind, sich nur wenig in kaltem Wasser und Alkohol lösen, können aber mit beiden Flüssigkeiten in der Wärme reichlich gelöst und krystallisirt werden. Am leichtesten löst es sich in Alkalien. In Wasser und Alkohol gelöst reagirt es völlig neutral. Verdünnte Säuren lösen wenig mehr wie Wasser, aber in concentrirten Säuren löst es sich etwas reichlicher. Es besitzt keine basischen Eigenschaften und bildet also mit Säuren keine Salze. Uebermangansaures Kali wirkt auf seine Lösung in Alkali kalt nur wenig ein, aber beim Erhitzen damit wird es völlig zerstört. Abgesehen von diesen Differenzen zeigt es im Uebrigen viele Reactionen, die mit denen des Chinins übereinstimmen: so wird es aus seiner Lösung in Wasser und in Säuren durch Gerbsäure, Kaliumbijodid, Platinchlorid und Kalium-Quecksilberjodür und -jodid gefällt, so wie auch durch die Phosphormetallsäuren von Molybdän, Wolfram, Antimon und Vanadin; seine Lösung in Salpetersäure fluorescirt etwas; durch Chlorwasser und Ammoniak färbt es sich grün (Dalleiochin-Reaction).

Kerner behielt sich vor, auch die übrigen Chinabasen in ihrem Verhalten gegen übermangansaures Kali zu untersuchen, aber darin ist ihm, wie ich beim „Cinchoninum" gleich nachher anführen werde, bereits Caventou & Willm zuvorgekommen.

Chininum dulce. Unter dem Namen *süsses Chinin* (Sweet Quinine) ist von Stearns (Americ. Journ. of Pharmacy. 3. Ser. XVII, 187 und 303) ein süss schmeckendes Präparat in den Handel gebracht worden, welches ein Chininsalz seyn und dieselben Wirkungen wie das bitter schmeckende schwefelsaure Chinin besitzen soll. Dasselbe ist von Procter untersucht und aus 3 Theilen *Cinchonin* und 1 Theil *Glycyrrhizin* (Süssholzzucker) bestehend gefunden, und wahrscheinlich sind diese beiden Ingredienzen nur einfach durch Reiben mit Wasser und Trocknen innig gemengt worden. Das Glycyrrhizin kann sich bekanntlich wohl mit unorganischen Basen verbinden, ob aber auch mit organischen, ist noch unbekannt. In diesem Präparat scheint jedenfalls keine Verbindung vorzuliegen, weil heisses Wasser das Glycyrrhizin daraus allein auflöst, weshalb es auch nur süss schmecken kann, da das reine Cinchonin höchst schwerlöslich ist und daher im Munde bis zum Verschlucken noch keinen bitteren Geschmack hervorruft.

Da man mit Cinchonin keine intermittirende Fieber heilen kann, so kann dieses Präparat auch nicht Chinin und dessen Salze

ersetzen, und es erscheint daher vielmehr als ein Betrug, weil in den Ankündigungen nur die Rede von Chinin ist.

Diese nutzlose Specialität ist wahrscheinlich aus der allgemeinen Erfahrung entsprungen, dass die officinellen Präparate vom Süssholz ganz besonders geeignet sind, den bitteren Geschmack des Chinins zu verdecken, in Folge dessen Harrop (American Journ. of Pharmac. XLI, 117) die Frage aufstellt, ob man nicht auch mit Glycyrrhizin den bitteren Geschmack der Aloe in anderen Formen als in der Tinctur (bei welcher nach Wood das Süssholz nur wenig nützt) verdecken könne?

Cinchoninum. Das *Cinchonin* $= C^{40}H^{48}NO^{2}$ ist von Caventou & Willm (Compt. rend. LXIX, 284) dem oxydirenden Einfluss von übermangansaurem Kali ausgesetzt worden, und hat es sich dabei vom Chinin sehr wesentlich verschieden verhalten. Als Verwandlungsproducte haben sie nämlich daraus gewonnen:

Hydrocinchonin	$= C^{40}H^{52}N^{2}O^{2}$
Cinchotenin	$= C^{36}H^{40}N^{2}O^{6}$
Carboxycinchoninsäure	$= C^{42}H^{28}N^{2}O^{8}$

und ausserdem ein Product, welches die Fehling'sche alkalische Kupferlösung zu reduciren vermag, dessen Isolirung aber nicht gelang.

Die Wirkung des übermangansauren Kalis auf das Cinchonin erfolgt sehr energisch und schon in der Kälte, so dass abgekühlt werden muss, um die Bildung anderweitiger Producte zu vermeiden. Die Operation wird daher so angestellt, dass man eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von schwefelsaurem Cinchonin tropfenweise und unter Abkühlung mit einer kalt gesättigten Lösung von übermangansaurem Kali versetzt; bei jedem Tropfen findet sogleich Entfärbung und Abscheidung von Mangansuperoxyd statt; fährt man nun so fort, bis ein neuer Tropfen eine einige Minuten lang andauernde röthliche Färbung gibt, bis wohin man ungefähr eben so viel Mangansalz, wie schwefelsaures Cinchonin, verbraucht haben wird, so befinden sich die oben genannten Körper in der von dem Mangansuperoxyd abfiltrirten Flüssigkeit aufgelöst, welche weiter zerstört werden würden, wenn man bei dem erwähnten Punkte noch mehr Mangansalz zusetzen wollte. Allein wie sorgfältig man auch den Zusatz macht und abkühlt, so beginnt, wenn man etwa zur Hülfte bei jenem Punkte angekommen ist, doch schon eine Entwickelung von Kohlensäuregas, aber wenigstens bis zu dem Punkte erzeugt sich in der Flüssigkeit weder Ammoniak noch Salpetersäure. — Das

Hydrocinchonin ist nach der Formel $C^{40}H^{52}N^{2}O^{4}$ zusammengesetzt und daher nur durch den Mehrgehalt von 4H von dem Cinchonin verschieden.

Dasselbe besitzt noch alle Eigenschaften einer organischen Base, den bitteren Geschmack des Cinchonins, und wird durch übermangansaures Kali in der Kälte nur schwierig angegriffen, woraus Caventou & Willm zu folgern geneigt sind anzuneh-

men, dass es bei der Behandlung des Cinchonins mit dem übermangansauren Kali gar nicht erst erzeugt werde, sondern ein dabei übrig gebliebener, dem gewöhnlichen Cinchonin nur innig inhärirender und daher in den Chinarinden natürlich gebildet vorkommender Körper sey, der erst zum Vorschein komme, wenn der oder die ihn einschliessenden Körper zerstört würden.

Diese Annahme erscheint jedoch wenig wahrscheinlich, denn *einerseits* wäre es doch sehr sonderbar, dass man diesen Körper bei den unzähligen Behandlungen des Cinchonins und seiner Salze bisher gar nicht bemerkt hätte, und *anderseits* dürften die vorhin beim Chinin mitgetheilten Erfahrungen doch wohl vielmehr die Vermuthung rechtfertigen, dass einem Theil des Cinchonins bei der Behandlung mit übermangansaurem Kali die 4H incorporirt worden seyen, woher dieselben auch gekommen seyn mögen, wenigstens liegt darin nicht mehr Unwahrscheinliches als in der Erfahrung, dass sich das Chinin 2O, 2J und $2HO^2$ aneignen kann, gleichwie sich auch das Cinchonin 2O (zu einem mit dem Chinin isomerischen Körper — Jahresb. für 1858 S. 146 —) und 2J (zu sogenanntem Jodcinchonin) aneignen kann.

Das Hydrocinchonin ist in Wasser unlöslich, bedarf etwa 113 Gewichtstheile 90procentigen Alkohol von 15° zur Lösung, aber viel weniger in der Siedhitze, und aus einer heiss gesättigten Lösung schiesst es beim Erkalten in kleinen glänzenden Nadeln an. Es schmilzt erst bei +268°, das Cinchonin dagegen bei +257° (vrgl. jedoch Jahresb. für 1862 S. 166) und dreht die Polarisationsebene weniger stark, wie Cinchonin. Mit Säuren bildet es gut krystallisirende, in Wasser lösliche und bitter schmeckende Salze. Sein in Salzsäure leicht lösliches Platindoppelsalz kann in grossen glänzenden Krystallen erhalten werden. — Das

Cinchotenin $=C^{36}H^{40}N^{2}O^{6}$ ist demnach ein wahres Oxydationsproduct vom Cinchonin, aber keine eigentliche Base, weil es neutral reagirt und sowohl mit Säuren als auch mit Oxyden keine festen Verbindungen eingeht. Unter den Oxydationsproducten tritt es in grösster Menge auf und einmal erzeugt wird es von übermangansaurem Kali selbst in der Wärme nur schwierig weiter oxydirt. Es löst sich in kaltem Wasser nur wenig, aber mehr in siedendem Wasser auf und scheidet sich aus dem letzteren beim Erkalten in silberweissen und glänzenden Krystallen ab, die sich selbst in heissem Alkohol noch schwerer, als wie in Wasser auflösen. Dagegen lösen sie sich leicht sowohl in Säuren als auch in Alkalien, aber nicht in starker Kalilauge. Aus einer Lösung in Barytwasser wird es durch Kohlensäure vollständig mit ausgefällt. Es dreht die Polarisationsebene des Lichts nach Links, wie das Cinchonin, aber schwächer. Die Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd weiss gefällt und beim Erhitzen erzeugt der Niederschlag reducirtes Silber. Mit Platinchlorid kann es ein in langen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz bilden. — Die

Carboxycinchoninsäure $=C^{42}H^{28}N^{2}O^{8}$ ist ein zweites, aber immer nur in geringer Menge auftretendes Oxydationsproduct, was

jedoch nicht blos durch Aufnahme von Sauerstoff, sondern auch durch gleichzeitige Assimilation von Kohlenstoff erzeugt wird und dadurch sehr merkwürdig erscheint. Ihre Erzeugung scheint erst zu beginnen, wenn bei der Oxydation eine energische Entwickelung von Kohlensäure eintritt, was bei dem vergrösserten Gehalt an Kohlenstoff auffällig erscheint. Sie ist in Wasser, besonders warmem, ziemlich leicht löslich und schiesst daraus in wasserfreien, harten und glänzenden Krystallen an, die sich in 55,5 Theilen kaltem und in wenig mehr als 3 Theilen siedendem Alkohol auflösen. Diese Säure ist zweibasisch und bildet mit Alkalien und mit Baryt leicht lösliche und schlecht krystallisirende Salze. Das *Kupfersalz* ist beim Entstehen ein amorpher blassgrüner Niederschlag, der rasch krystallinisch und dabei tief blau wird. Das *Silbersalz* ist dagegen ein beständiger krystallinischer Niederschlag.

Die Carboxycinchoninsäure löst sich auch in Salzsäure und in Schwefelsäure, und bildet ein in grossen orangefarbigen Blättern anschiessendes, in Wasser wenig lösliches Chlorplatindoppelsalz.

Chinoidinum citricum. Ueber das *citronensaure Chinoidin* gibt Jobst (Buchn. N. Repert. XVIII, 603) noch einmal ungefähr dasselbe an, als was ich über diese Specialität im vorigen Jahresberichte S. 299 bereits berichtet habe, aber mit Anschluss der erfolgreichen Anwendungen, welche 5 hervorragende Aerzte in Italien, nämlich Dr. Comm. Fco Cortese und Dr. cav. Felix Baroffio in Florenz, Dr. cav. Gio Righini in Novara, Dr. cav. A. Buffini und Dr. cav. Macchiavelli in Mailand, ihm mitgetheilt haben, worauf ich hier nur hinweisen kann.

3. Glucoside oder Glycoside.

Unter Glucosiden werden bekanntlich (Jahresb. für 1867 S. 294) organische Körper verstanden, die beim Behandeln mit verdünnten Säuren einerseits in Zucker und anderseits in einen neuen organischen Körper gespalten werden. Schützenberger hat nun mit der, weiter unten bei den dreiatomigen Alkoholen speciell besprochenen, Triacetyl-Glycose versucht, aus den abgespaltenen neuen organischen Körpern die ursprünglichen Glucoside wieder herzustellen, und es scheint auch, als wenn dieses einmal dadurch glücken werde. Bis auf Weiteres kann ich jedoch hier nur darauf hinweisen.

Ueber die Glucoside hat ferner Fristedt (Upsala Läkareförenings Förhandlingar IV, 98) bei der Versammlung der Aerzte in Upsala am 8. Mai 1868 einen Vortrag gehalten, worin er zunächst die Bedeutung der Glucoside demonstrirt, darauf die 40 nach der schwedischen Pharmacopoe officinellen vegetabilischen Heilmittel aufführt, welche Glucoside enthalten, und dieselben dann näher bezeichnet. Neues, was nicht schon in den vorhergehenden Jahresberichten mitgetheilt worden, habe ich nicht darin gefunden.

Salicinum. Das *Salicin* $=C^{26}H^{36}O^{14}$ ist von H. Schiff (Zeitschrift für Chem. N. F. V, 1) auf die Weise in *Populin* $=C^{40}H^{44}O^{16}$ metamorphosirt worden, dass er es zunächst mit verdünnter Salpetersäure in Helicin $=C^{26}H^{32}O^{14}$ (Jahresb. für 1854 S. 145) verwandelte, dann diesen Körper mit Benzoylchlorür $=C^{14}H^{10}ClO^{2}$ behandelte, womit er unter Austritt von Salzsäure ein sogenanntes *Benzoylhelicin* $=C^{40}H^{40}O^{16}$ hervorbrachte, welches endlich nascirenden Wasserstoff (hervorgebracht durch eingelegtes Natrium-Amalgam) aufnahm und damit das Populin erzeugte. — Wegen der modernen Ansichten über die chemische Constitution dieser Körper und der darauf gegründeten Erklärung obiger Processe muss die citirte Abhandlung nachgesehen werden.

Digitalinum. Die in den letzten beiden Jahresberichten mitgetheilten Resultate, zu welchen sowohl Nativelle als auch Lefort bei ihren unermüdlichen Studien über die eigenthümlichen Bestandtheile der Digitalis gekommen waren, schienen wohl zu der Annahme zu berechtigen, dass die Isolirung und Kennzeichnung derselben bereits in so weit erreicht worden wäre, dass unserer Kunde davon nur noch eine weitere Erforschung ihrer physikalischen und chemischen Verhältnisse und namentlich ihrer elementaren Zusammensetzung hinzuzufügen übrig geblieben sey. Nach diesen Resultaten sollte nämlich die Digitalis nur *zwei* farblose, stickstofffreie, neutrale Bitterstoffe, das *krystallisirbare Digitalin* und das *amorphe Digitalein* enthalten, und das letztere in den Samen theilweise auch in einer krystallisirbaren Modification vorkommen, der Same dafür aber kein krystallisirbares Digitalin besitzen, welches allein nur als ein wohl characterisirter und festgestellter Körper für die medicinische Anwendung empfohlen wurde.

Nun aber hatte der Dr. Vulpian bei seiner pharmacologischen Prüfung das ihm dazu mitgetheilte krystallisirte Digitalin wider Erwarten um Vieles weniger wirksam befunden, wie das nach Homolle's Vorschrift dargestellte sehr unreine Digitalin (Jahresb. für 1867 S. 295), und diese Erfahrung hat dann Nativelle veranlasst, sein krystallisirtes Digitalin einer neuen gründlichen chemischen Prüfung zu unterwerfen, deren Resultate er nun in dem „Journ. de Pharm. et de Ch. 4. Ser. IX, 255—262“ mittheilt. Es hat sich dabei unerwartet genug herausgestellt, dass das von ihm früher dargestellte krystallisirte Digitalin ein Gemenge von 2 farblosen und krystallisirbaren Bitterstoffen war, wovon nur der eine das wahre wirksame krystallisirte Digitalin ist, und der andere einen unwirksamen Körper betrifft, welcher, da er bis zu 2/3 dem früheren Präparat beigemengt vorkommen kann, die von Vulpian gemachte Erfahrung hinreichend zu erklären im Stande ist. Diesem letzteren Körper hat Nativelle noch keinen Namen gegeben, aber wir können ihn bis auf Weiteres

Digitalinum passivum und den davon völlig befreiten reinen und wirksamen Körper von nun an

Digitalinum activum nennen. Nach weiter unten vorkommenden Andeutungen scheint davon eine amorphe isomerische Modification zu existiren. — Der früher schon nachgewiesene amorphe Bestandtheil muss dagegen seinen bisherigen Namen

Digitaleinum beibehalten. Diesen Körper erhielt Nativelle bekanntlich sowohl aus den Blättern als auch aus dem Samen der Digitalispflanze, aus dem Samen, worin er das active Digitalin nicht aufzufinden vermochte, jedoch in Gestalt von 2 isomerischen Formen, in dieser amorphen und in einer schön krystallisirbaren. Jetzt gibt Nativelle an, dass diese krystallisirbare Form nichts anderes sey, als das soeben angeführte passive Digitalin. Demnach will es fast scheinen, wie wenn dieses passive Digitalin von dem activen Digitalin in der Art derivire, dass sich das letztere bei dem Eintritt in die Samen in das erstere verwandele, um so mehr, als bekanntlich die Samen der Digitalispflanze zum Arzneigebrauch öfter als ziemlich werthlos bezeichnet worden sind, und auch Buchner (Jahresb. für 1850 S. 44) mit dem, wie es scheint, aus dem Samen erhaltenen Digitalin nicht die so characteristische Reaction mit Salzsäure deutlich erzielen konnte. Ist diese Vermuthung richtig, so würden Blätter und Samen der Digitalis in einer ähnlichen, wenn chemisch auch anders erklärbaren Beziehung zu einander stehen, wie die Blätter und Samen des Schierlings (Jahresb. für 1857 S. 51), und verdient daher eine solche genetische Beziehung bei neuen Studien gründlich erforscht zu werden.

Zur Auffindung des krystallisirten passiven Digitalins wurde Nativelle dadurch geführt, dass er sein früheres Digitalin mit alkoholfreiem Chloroform behandelte und fand, dass es sich nicht völlig darin auflöste, dass die abgeschiedene Lösung beim Verdunsten das active Digitalin in Krystallen gab, und dass der Rückstand nach dem Auflösen in heissem Alkohol beim Erkalten und Verdunsten das passive Digitalin in Krystallen lieferte. Das allein nur medicinisch active Digitalin kann man daher auch mit Chloroform auf einen Gehalt an dem passiven Digitalin prüfen, welches letztere davon ungelöst gelassen wird, zumal auch ein völlig krystallisirtes Präparat durch sein Ansehen allein keine Rechenschaft darüber geben kann.

Nach diesen Erfahrungen suchte Nativelle ein Verfahren zu ermitteln, um die erwähnten 3 eigenthümlichen Bestandtheile zweckmässiger, wie früher, direct aus der Digitalis herzustellen, und dabei machte er auch die Beobachtung, dass sich diese Scrophularinee an wirksamen Bestandtheilen, namentlich an dem activen Digitalin viel reicher zeigte, wenn sie in Wäldern wild gewachsen war (worüber auch schon lange kein Zweifel mehr existirt) und wenn man sie etwa im Mai zu der Zeit einsammelte, wo sie ihren Blüthenschaft noch nicht entwickelt hatte. Diese Einsammlungszeit ist bekanntlich schon häufig (vrgl. auch Jahresb. für 1852 S. 42 und für 1861 S. 35) abgehandelt worden, und hat man sich als Folge davon bewogen gefunden, in Pharmacopoeen die Einsammlung der Blätter zur Zeit der Blüthe von wildwachsenden

Pflanzen vorzuschreiben, in welchen Einsammlungszeiten demnach gerade nicht das Richtige getroffen zu seyn scheint (vrgl. S. 47 u. 48). Nativelle fand ferner, dass Wasser aus den Digitalisblättern gar nichts von dem activen Digitalin auszieht, dagegen aber neben fremden Stoffen das Digitalein und eine kleine Menge von dem passiven Digitalin. Zur Gewinnung der 3 aufgestellten Körper behandelt man nach Nativelle die getrockneten und gröblich pulverisirten Digitalisblätter nun in folgender Weise:

Man übergiesst 100 Theile davon mit der Lösung von 25 Theilen krystallisirtem neutralen essigsauren Bleioxyd (basisches essigsaures Bleioxyd entfärbt zwar besser, bindet aber einen Theil des activen Digitalins) in 100 Theilen Wasser, lässt nach gehöriger Durchmischung 12 Stunden lang maceriren, erschöpft nun die Masse in einem Cylinder deplacirend mit Wasser, bis der durchgegangene Auszug 300 Theile beträgt, um dann den Rückstand (A) und diesen Auszug (B) getrennt von einander weiter zu bearbeiten.

Der *Rückstand* wird getrocknet, mit 50procentigem Spiritus deplacirend bis zur Geschmacklosigkeit extrahirt, der Auszug, welcher etwa 300 Theile betragen wird, mit der Lösung von 4 Theilen krystallisirtem Bleizucker versetzt, der dadurch entstandene Niederschlag abfiltrirt und das nun farblose Filtrat mit der Lösung von 2 Theilen phosphorsaurem Natron vermischt, wodurch sich phosphorsaures Bleioxyd niederschlägt, was man abfiltrirt. Dann wird das Filtrat durch Destillation im Wasserbade völlig von Alkohol befreit und das rückständige Liquidum, worin sich viele kleine Krystalle und eine gelbliche sehr bitter schmeckende und pechartige Masse ausgeschieden haben, ohne diese beiden Ausscheidungen daraus zu entfernen, auf einem Wasserbade bis zu etwa 10 Theilen verdunstet (von den beiden Ausscheidungen betreffen die kleinen Krystalle das passive Digitalin, und die pechartige Masse nicht das amorphe Digitalein, sondern eine Mischung von dem krystallisirbaren activen Digitalin mit einer wahrscheinlich amorphen Modification von demselben, aus welcher, wie Nativelle anzunehmen geneigt ist, die krystallisirbare Form deriviren dürfte, und welche er daher mit *Digitaline amorphe* bezeichnet).

Nach jenem Verdunsten auf 10 Theile und Erkalten wird die wässrige Flüssigkeit von der harzartigen Ausscheidung entfernt, diese nun mit kaltem Wasser ausgewaschen und auf Löschpapier an der Luft trocknen gelassen, worauf sie 2 bis 3 Procent von den Digitalisblättern beträgt. Zur weiteren Reinigung und Trennung der darin mit einander gemengten Stoffe wird sie in ihrer doppelten Gewichtsmenge eines 60procentigen Alkohols unter Erhitzen aufgelöst und die Lösung an einem kalten Orte ruhig gestellt, wo sich dann zunächst das passive Digitalin in Krystallen und nach einigen Tagen innerhalb derselben das active Digitalin in gelblichen und etwas opaken, strahligen Krystallen daraus absetzen. Sobald sich nun auch die letzteren nicht mehr vermehren, bringt man das Ganze in einen Deplacirungscylinder, lässt die Mutterlauge abtropfen, verdrängt anhängend bleibende Reste

derselben durch etwas nachgegossenen 35procentigen Spiritus, löst die so abgespülte Krystallmasse in der dazu nöthigen Menge eines 80procentigen Alkohols, kocht die Lösung einige Minuten lang mit gereinigter Thierkohle, filtrirt, verdunstet das Filtrat etwa bis zur Hälfte und lässt erkalten, wobei es langsam zu einer Krystallmasse erstarrt, aus der man nach einigen Tagen die Mutterlauge entfernt, und die man dann auf einer Schale über einem Wasserbade trocknet. Die trockne Krystallmasse ist nun ein Gemenge von dem activen und dem passiven Digitalin. Zur Trennung derselben wird sie zerrieben, in einer verschliessbaren Flasche mit der 20fachen Menge alkoholfreiem Chloroform übergossen und 24 Stunden lang damit unter öfterem starken Durchschütteln stehen gelassen. Der dann noch ungelöste Theil davon ist das passive Digitalin und in dem Chloroform befindet sich das active Digitalin aufgelöst. Man decanthirt diese Lösung vorsichtig klar ab, und zwar durch einen Pfropf von Charpie filtrirend in einen langen Cylinder, spült das zurückbleibende passive Digitalin noch mit etwas Chloroform nach, und destillirt von der Lösung das Chloroform ab. Das dabei zurückbleibende active Digitalin ist noch etwas gelblich gefärbt, und wird daher zur völligen Reinigung in der 10fachen Menge eines 80procentigen Alkohols aufgelöst, die Lösung einige Minuten lang mit etwas Thierkohle gekocht, filtrirt und zur Krystallisation ruhig gestellt. Schon beim Erkalten beginnt dieselbe und man lässt sie dann durch freiwillige Verdunstung an der Luft sich vollenden. Nachdem man die Mutterlauge von den Krystallen abtropfen gelassen und den Rest derselben mit etwas schwachem Alkohol deplacirend daraus verdrängt hat, unterwirft man das krystallisirte active Digitalin wieder demselben Reinigungsprocess, bis es ganz farblos geworden ist. Um endlich den eingeschlossenen schwachen Alkohol daraus zu entfernen, löst man es 2 Mal nacheinander in der gerade dazu nöthigen Menge von heissem 93procentigem Alkohol und lässt es daraus in einer mit einer Glasscheibe bedeckten Glasschale wieder anschiessen.

Auf diese Weise bekam Nativelle aus 1000 Theilen des mit Wasser erschöpften Pulvers der Digitalisblätter nur 1 Theil von diesem reinen *activen Digitalin*, mithin so wenig, so umständlich und daher so kostbar, dass fernerweitig, wie bisher gewöhnlich, für den medicinischen Gebrauch, wahrscheinlich wohl nur ein weniger reines und billigeres Präparat beansprucht werden dürfte, was dann natürlich immer consequent nach einerlei Methode darzustellen seyn würde, gewiss am zweckmässigsten nach dem ursprünglich von Homolle (Jahresb. für 1845 S. 36) angegebenen Verfahren, weil das danach hergestellte Präparat durch eine sehr allgemeine Anwendung am besten in seinen Leistungen bekannt geworden ist. Inzwischen ist das so reine, aber nach einer weniger zweckmässigen Vorschrift (Jahresb. für 1868 S. 302) bereitete active Digitalin doch schon von dem neuen Französischen Codex vorgeschrieben und ein danach von Schneider dargestelltes Präparat von Schroff (das. S. 301) auf seine medicinischen Leistun-

gen geprüft worden. Annähernd dürfte auch das Digitalin (Digitalinum depuratum) dahin kommen, welches die neue Pharmacopoea austriaca fordert, nach welcher man 10 Theile deutsches Digitalin mit einer Mischung von 5 Theilen Wasser und 5 Theilen 70procentigem Weingeist zum Brei anreiben, diesen zweimal nach einander mit je 15 Theilen Chloroform 12 Stunden lang unter öfterem Durchschütteln stehen lassen, aus beiden dann geklärten und vermischten Auszügen das Chloroform abdestilliren oder wegdunsten und den Rückstand über Schwefelsäure völlig austrocknen lassen soll, denn Nativelle verlangt zur Entfernung des passiven Digitalins, wie oben erwähnt, völlig alkoholfreies Chloroform und ausserdem dürften aus dem unreineren Material des Handels vielleicht noch andere Beimengungen mehr oder weniger durch das alkoholhaltig gemachte Chloroform mit ausgezogen werden.

Das bei dem Behandeln mit Chloroform zurückbleibende *passive Digitalin* wird nach Nativelle leicht rein erhalten, wenn man es durch vorsichtiges Erwärmen an der Luft von eingesogenem Chloroform befreit, dann in 80procentigem Alkohol auflöst, die Lösung einige Minuten lang mit etwas Thierkohle kocht, filtrirt und nun krystallisiren lässt, zumal wenn man die letztere Behandlung noch einmal wiederholt.

Der oben erwähnte etwa 300 Theile betragende Auszug (B) wird zur Gewinnung des darin enthaltenen *Digitaleins* zunächst durch phosphorsaures und kohlensaures Natron von Blei befreit, das Filtrat mit Gerbsäure gefällt, der Niederschlag mit Bleiglätte zersetzt und das Digitalein durch Alkohol ausgezogen, wie solches in den vorhergehenden Jahresberichten schon specieller angegeben worden.

Nativelle characterisirt dieses Mal nur das active und passive Digitalin in der folgenden Art:

Das *active Digitalin* bildet weisse, glänzende, feine, sehr lockere und zu Gruppen vereinigte Nadeln, an den Seitenwänden auch sehr schöne seideglänzende Büschel. Ist es nicht völlig rein, so sind die Krystalle matt. Es ist völlig neutral, stickstofffrei und geruchlos, schmeckt aber, an die Mutterpflanze erinnernd, intensiv und lange anhaltend bitter, welcher Geschmack sich jedoch nur langsam entwickelt, weil es sich in Wasser kaum auflöst und selbst siedendes Wasser nur einen bemerkbaren bitteren Geschmack davon annimmt. Aether und Benzin lösen keine Spur davon auf. Von 90procentigem Alkohol bedarf es 12 und in der Siedhitze nur 6 Theile zur Auflösung, woraus es in dem letzteren Falle beim Erkalten theilweise wieder auskrystallisirt. Absoluter Alkohol löst es schwieriger auf und liefert auch nur kurze Krystalle. Dagegen wird es von Chloroform nach allen Verhältnissen aufgelöst, wodurch, wie schon oben angeführt, die Reinheit desselben geprüft werden kann. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit grüner Farbe auf, die durch Bromdampf in johannisbeerroth übergeht, aber beim Verdünnen mit Wasser wieder grün wird. Salpetersäure löst es ohne Färbung auf, aber bald nachher wird die Flüssigkeit gelb,

ohne dann durch Wasser zu verschwinden. Salzsäure löst es mit grünlichgelber Farbe auf, die Farbe geht dann allmälig in Smaragdgrün über, und Wasser scheidet es darauf in Gestalt einer harzigen Masse wieder ab. Beim Erhitzen wird es schon unter +100° sehr elastisch, welche Eigenschaft beim Entfernen des Chloroforms daraus durch Wärme wohl zu beachten ist, und beim Zerreiben wirbelt dann das Pulver so an die Wände der Reibschale und an die Finger, dass es nur schwierig davon abzubringen ist. Beim Erhitzen auf einem Platinblech schmilzt es zu einer farblosen Masse zusammen, die dann bald reichliche weisse Dämpfe aushaucht, sich bräunt und endlich spurlos verschwindet.

Von diesem reinen activen Digitalin hat endlich Lebaigne (Journ. de Ph. et de Ch. 4. Ser. IX, 260) nur eine Elementaranalyse gemacht, wobei derselbe nach Procenten 51,33 Kohlenstoff, 6,85 Wasserstoff und 41,82 Sauerstoff darin fand, wonach er die Formeln $C^{49}H^{78}O^{30}$ und $C^{50}H^{80}O^{30}$ zur eventuellen Annahme berechnet. Genau berechnet erhält man $C^{49}H^{79}O^{30}$, aber man kann wohl weder jene beiden noch diese letztere für sicher ermittelt erklären, die erstere und letztere nicht wegen der ungeraden Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen, die mittlere nicht wegen der willkürlichen Zulage von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen, und überhaupt alle 3 noch nicht, weil sie weder durch wenigstens noch eine Elementaranalyse, noch durch Prüfung auf einen etwaigen Krystallwassergehalt und eine etwaige complexe Natur (das Digitalin könnte bekanntlich nach früheren Angaben ein Glucosid seyn) controlirt worden sind.

Das *passive Digitalin* bildet blendend weisse, glänzende, feine Nadeln, die sich zu perlmutterartigen Schuppen an- und übereinander lagern. Es ist geschmacklos, neutral, stickstofffrei, in Chloroform, Aether und Wasser nur spurweise löslich, sehr löslich dagegen in Alkohol und eine in der Wärme gesättigte Lösung setzt schon vor dem Erkalten einen Theil in Krystallen wieder ab. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit johannisbeerrother Farbe auf, die durch Wasser in Gelb übergeht. Salpetersäure löst es ohne Färbung auf. Salzsäure löst es ohne Reaction nur unvollständig auf und Wasser scheidet Krystalle aus der Lösung ab. Es schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech, ohne sich dabei zu färben, entwickelt in stärkerer Hitze weisse eigenthümlich riechende Dämpfe, verkohlt und verschwindet endlich ganz.

Einer Elementaranalyse ist dasselbe noch nicht unterworfen worden, und die Characterisirung beider Digitaline lässt überhaupt noch Manches zu wünschen übrig, namentlich wäre es sehr interessant, wenn die oben angedeutete wahrscheinlich genetische Beziehung zwischen dem activen und passiven Digitalin, sowie auch die des Digitaleins zu dem einen oder anderen der beiden Digitaline durch gründliche chemische Versuche ermittelt würde.

4. Eigenthümliche organische Körper.

Santoninum. Indem Hager (Pharmac. Centralhalle X, 147) an das wohl nur zufällige, aber schon mehrfach beobachtete (Jahresb. für 1864 S. 196) Vorkommen von Strychnin in dem *Santonin* erinnert, fügt er eine neue Prüfung auf diese so giftige Beimischung hinzu, nämlich mit der Pikrinsalpetersäure (vrgl. S. 293 dieses Berichts).

Man schüttelt das zu prüfende Santonin zunächst für sich in seinem Aufbewahrungsgefässe tüchtig durcheinander, nimmt dann circa 2 Grammen davon heraus, übergiesst sie in einer Probirröhre mit 6 Grammen reinem Wasser, schüttelt während mehrerer Minuten einige Male tüchtig damit durcheinander, filtrirt und versetzt das Filtrat mit 1 bis 2 Grammen einer kalt gesättigten Lösung von Pikrinsalpetersäure in Wasser, wodurch ein gelber Niederschlag erfolgt, wenn irgend eine von dem am citirten Orte dieses Berichts erwähnten Basen vorhanden ist. Ein solcher Niederschlag würde allerdings auf Strychnin hindeuten, und er soll nach Hager auch noch bemerkbar ausfallen, selbst wenn die Menge desselben nur $^1/_{1000}$ von dem Santonin beträgt, aber so sind wir mit dieser Prüfung doch noch nicht zufrieden; denn einerseits setzt sie voraus, dass das Strychnin als in Wasser lösliches salpetersaures Salz vorhanden wäre, während es doch auch, wiewohl weniger wahrscheinlich als reines und in Wasser unlösliches Strychnin vorhanden seyn kann, und anderseits wollen wir doch auch sicher wissen, ob die angedeutete Base auch wirklich Strychnin ist, was dann natürlich erst noch auf andere Weise zu ermitteln seyn würde.

Wenn ferner Hager bemerkt, dass man das mit Wasser ausgezogene Santonin zu dem ganzen Vorrath wieder in das Standgefäss zurückschütten könne, so kann damit doch wohl jedenfalls nicht verstanden seyn, dass man es damit verbrauchen könne, wenn darin wirklich Strychnin gefunden wäre.

5. Alkohole.

a. Dreiatomige Alkohole.

Wie schon Berthelot (Jahresbericht für 1856 S. 138) haben Schützenberger & Naudin, E. Grange, Ferrouillat und Savigny (Compt. rend. LXVIII, 814; 1326 und 1571) aufs Neue durch Versuche nachgewiesen, dass Cellulin, Amylin, Dextrin, Glycogen, Arabin, Inulin, Traubenzucker, Rohrzucker und Mannit durch wasserfreie Essigsäure 1, 2 und 3 Atome Wasser abgeben und an deren Stelle gleichzeitig 1, 2 und 3 Atome Essigsäure zu eigenthümlichen neutralen Körpern binden können, woraus Alka-

lien die Essigsäure unter Eintritt von Wasser in äquivalenter Menge und Regeneration der ursprünglichen Körper wieder wegnehmen, und dass sie deswegen sämmtlich wahre *Dreiatomige Alkohole* sind. Unter den Umständen, wie die genannten Körper mit der wasserfreien Essigsäure behandelt wurden, erzeugten sie Producte, die demnach wahre Säure-Aether sind, worin 1, 2, 3 und mehrere Atome Wasser gegen gleich viele Atome Essigsäure ($1 = C^4H^6O^3$) ausgewechselt worden waren. Das

a. *Cellulin* $= C^{12}H^{20}O^{10}$, welches in Gestalt von Baumwolle oder schwedischem Filtrirpapier angewandt wurde, löste sich in der 6- bis 8fachen Gewichtsmenge der wasserfreien Essigsäure bei 180° zu einem dickflüssigen Liquidum auf, woraus Wasser eine weisse flockige Masse abschied, welche nach der Formel $C^{12}H^{14}O^7 + 3C^4H^6O^3$ zusammengesetzt gefunden wurde. Diesen Aether nennen sie *Triacetyl-Cellulose*. Derselbe ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, und 3 Atome $\dot{K}\dot{H}$ erzeugen damit leicht 3 Atome essigsaures Kali und völlig regenerirtes Cellulin oder Zellstoff. Mit der doppelten Gewichtsmenge wasserfreier Essigsäure erzeugte das Cellulin bei +150° eine aufgequollene Masse von $C^{12}H^{18}O^9 + C^4H^6O^3$ und von $C^{12}H^{16}O^8 + 2C^4H^6O^3$, die aber nicht getrennt werden konnten.

b. *Amylin* $= C^{12}H^{20}O^{10}$ in Gestalt von gewöhnlicher Stärke angewandt, quoll beim Erhitzen mit überschüssiger Essigsäure bis zu +140° nur zu einer weissen Masse auf, welche nach dem Auswaschen ein weisses amorphes Pulver vorstellte, was sich in Wasser, Alkohol, Aether und Essigsäure nicht löste, durch Jod nicht blau wurde und welches nach der Formel $C^{12}H^{14}O^7 + 3C^4H^6O^3$ zusammengesetzt gefunden wurde. Durch 3 Atome $\dot{K}\dot{H}$ lieferte dieser *Triacetyl-Amylum* genannte Körper leicht 3 Atome essigsaures Kali und völlig regenerirte, durch Jod blau werdende Stärke.

Wurde die Stärke mit der wasserfreien Essigsäure auf +160° erhitzt, so löste sich die anfangs entstandene aufgequollene Masse zu einem gelblichen dickflüssigen Liquidum auf, worin die Stärke in

c. *Dextrin* $= C^{12}H^{20}O^{10}$ übergegangen war und dieses dann, wie dasselbe auch für sich thut, 3 Atome Wasser gegen 3 Atome Essigsäure ausgewechselt hatte $= C^{12}H^{14}O^7 + 3C^4H^6O^3$. Diesen Aether nennen sie *Triacetyl-Dextrin*. Derselbe wird aus jenem Liquidum durch Wasser als eine weisse amorphe Masse ausgeschieden, die sich in Wasser, Alkohol und Aether nicht, aber in Essigsäure auflöst. Eben so löst sie sich in Kalilauge, indem $3\dot{K}\dot{H}$ damit 3 Atome essigsaures Kali und regenerirtes Dextrin erzeugen.

d. *Glycogen* $= C^{12}H^{20}O^{10}$ gibt mit Essigsäure bei +155° eine aufgequollene Masse, die sich nicht in Wasser, Alkohol, Aether und Essigsäure auflöst, nach der Formel $C^{12}H^{14}O^7 + 3C^4H^6O^3$ zusammengesetzt ist, daher *Triacetyl-Glycogen* genannt wird, und welche mit $3\dot{K}\dot{H}$ 3 Atome essigsaures Kali und regenerirtes Glycogen gibt.

e. *Arabin* $= C^{12}H^{20}O^{10}$ liefert durch mehrstündiges Erhitzen mit der doppelten Menge wasserfreier Essigsäure auf +150° eine

aufgequollene Masse, welche nach dem Waschen mit siedendem Wasser und Alkohol beim Trocknen ein weisses Pulver bildet, nach der Formel $C^{12}H^{16}O^8 + 2C^4H^6O^3$ zusammengesetzt, also ein *Biacetyl-Arabin* ist, und welches beim Behandeln mit Kalilauge essigsaures Kali und regenerirtes Arabin gibt. Ein ähnlich sich verhaltendes *Triacetyl-Arabin* $= C^{12}H^{14}O^7 + 3C^3H^6O^3$ erzeugt sich, wenn man das Arabin mit der 6- bis 8fachen Menge wasserfreier Essigsäure 5 bis 6 Stunden lang auf +180° erhitzt.

f. *Traubenzucker* $= C^{12}H^{24}O^{12}$ gibt zunächst eine *Biacetyl-Glucose* $= C^{12}H^{20}O^{10} + 2C^4H^6O^3$, wenn man den Zucker in einem offenen Gefässe mit 2 bis 5 Theilen wasserfreier Essigsäure erhitzt. Das Product ist farblos, fest, in Wasser, Alkohol, Aether und Essigsäure leicht löslich, von bitterem Geschmack und schmilzt schon unter +100°. Wird dasselbe weiter mit der doppelten Gewichtsmenge wasserfreier Essigsäure auf +140° erhitzt, so erzeugt sich die *Triacetyl-Glucose* $= C^{12}H^{16}O^8 + 3C^4H^6O^3$, ein fester Aether, der sich wenig in Wasser, aber wohl in verdünnter Essigsäure, in Alkohol und in Aether löst, und der, wenn man ihn mit einem grossen Ueberschusse von wasserfreier Essigsäure 24 Stunden lang auf +160° erhitzt, noch mehr Wasser gegen Essigsäure auswechselt zu einer *Tetraacetyl-Glucose*, welche wahrscheinlich $= C^{12}H^{12}O^6 + 4C^4H^6O^3$ ist, die der Triacetyl-Glucose sehr ähnlich sich verhält, aber nicht von verdünnter Essigsäure aufgelöst wird.

Durch Kalilauge kann man mit diesen Zucker-Aethern nicht einfach-essigsaures Kali und regenerirten Traubenzucker herstellen, weil das Kali den Traubenzucker zerstört, aber durch Kochen mit Wasser setzen sie sich um in diesen Zucker und in verdünnte Essigsäure.

g. *Rohrzucker* $= C^{12}H^{20}O^{10}$ gibt unter ähnlichen Umständen ein gesättigtes Derivat, was sich von dem vorhergehenden vom Traubenzucker nicht unterscheidet.

h. *Milchzucker* $= C^{12}H^{20}O^{10}$ bildet mit wasserfreier Essigsäure beim Erhitzen bis auf +140° ein klares Liquidum, welches mit Wasser einen klebrigen, aber bald pulverig werdenden Niederschlag gibt, zusammengesetzt nach der Formel $C^{12}H^{12}O^6 + 4C^4H^6O^3$ und der daher ein *Tetraacetyl-Milchzucker* ist.

Die bis hierher vorgelegten Resultate sind von Schützenberger & Naudin erzielt. Auch erhielten dieselben aus

i. *Inulin* $= C^{12}H^{20}O^{10}$ ein *Triacetyl-Inulin* $= C^{12}H^{14}O^7 + 3C^4H^6O^3$, als sie dasselbe in derselben Art, wie das Arabin mit wasserfreier Essigsäure auf +110° erhitzten. Es erzeugte sich dasselbe in Gestalt eines syrupdicken Liquidums, was beim Erkalten zu einer bitterschmeckenden, durchsichtigen, glasigen Masse erstarrte, womit Kalilauge essigsaures Kali und regenerirtes Inulin hervorbrachte. Allein Ferrouillat & Savigny haben das Inulin auf sein Verhalten gegen Essigsäure genauer untersucht und gefunden, dass es sich ungleich verhält, je nachdem man dasselbe aus Georginenknollen oder aus Alantwurzeln bereitet, dass es also zwei isomerische Inuline gibt:

Georginen-Inulin, welches die Polarisations-Ebene des Lichts um 26° nach Links dreht, und

Alant-Inulin, welches dagegen um 32°,8 nach Links dreht, eine Verschiedenheit, die sich noch kund gab, als beide Arten der Reihe nach vergleichend mit der gleichen, doppelten und dreifachen Menge wasserfreier Essigsäure gekocht wurden.

1) Beim ¼stündigen Kochen mit der gleichen Gewichtsmenge wasserfreier Essigsäure schienen sich beide Inuline gleich zu verhalten, beide wurden nämlich zunächst in eine gummiartige Masse verwandelt und dann klar aufgelöst, das entstandene Liquidum liess sich mit Wasser verdünnen, aber durch Schütteln mit Aether schied sich daraus eine halbflüssige Masse ab, welche nach dem Abwaschen mit Aether und Trocknen bei +100° fest, amorph und hellgelb war, bitter schmeckte, sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löste, mit Kalilauge essigsaures Kali und regenerirtes Inulin lieferte, und welche von beiden Inulinarten nach der Formel $C^{24}H^{34}O^{17}+3C^4H^6O^3$ zusammengesetzt war, wovon aber die vom Georginen-Inulin um 20 und die vom Alant-Inulin um 32° nach Links rotirte.

2) Beim ¼stündigen Kochen mit der doppelten Menge wasserfreier Essigsäure erzeugten beide Inulinarten eine klare Lösung, woraus weder Wasser noch Aether etwas abschied, die beim Verdunsten aller überschüssigen Essigsäure jedoch einen dunklen Rückstand gab, der sich nicht mehr in Wasser, aber in Alkohol und Essigsäure löste. Die Lösung in Alkohol konnte jedoch mit Thierkohle entfärbt werden und dann liess sie beim Verdunsten vom Georginen-Inulin ein *Tetraacetyl-Inulin* $=C^{24}H^{32}O^{16}+4C^4H^6O^3$, was um 14° rotirte, dagegen die vom Alant-Inulin ein *Pentaacetyl-Inulin* $=C^{24}H^{30}O^{15}+5C^4H^6O^3$, welches um 25° rotirte.

3) Beim ½stündigen Kochen mit 3 Theilen wasserfreier Essigsäure wurden von beiden Inulinen in Wasser nicht, aber in Alkohol lösliche Producte erhalten, wovon das aus Georginen-Inulin $=C^{24}H^{28}O^{14}+6C^4H^6O^3$ also ein Hexaacetyl-Inulin war, was auch halbirt als ein *Triacetyl-Inulin* $=C^{12}H^{14}O^7+3C^4H^6O^3$ angesehen werden kann (vielleicht dasselbe, welches Schützenberger und Naudin darstellten) und welches ziemlich stark nach Rechts rotirte, während das aus Alant-Inulin nur schwach nach Rechts rotirte und ein *Heptacetyl-Inulin* $=C^{24}H^{26}O^{13}+7C^4H^6O^3$ war.

Aus dem Alant-Inulin wurde auch noch ein Octacetyl-Inulin $=C^{24}H^{24}O^{12}+8C^4H^6O^3$ erhalten, und nehmen Ferrouillat und Savigny an, dass beide Inuline eine ungleiche Zusammensetzung hätten und demnach das

Alant-Inulin $=C^{24}H^{44}O^{22}$
Georginen-Inulin $=C^{24}H^{40}O^{20}$

seyn dürfte. — Grange hat in derselben Weise endlich auch noch den

Mannit $=C^{12}H^{28}O^{12}$ oder $C^{24}H^{56}O^{24}$ mit Essigsäure behandelt und dabei verschiedene Substitutionen erhalten.

Wird der Mannit im offenen Gefässe mit wasserfreier Essigsäure, welche nur 15 Procent HO enthält, bis zum Sieden erhitzt, so löst er sich allmälig klar auf, und beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer krümlichen Masse, welche von einem syrupartigen Liquidum durch Waschen mit siedendem absoluten Alkohol befreit einen reinen, weissen, lockeren, festen Körper lieferte, der schwach süss und bitterlich schmeckt, schwach nach Rechts rotirt, sich nicht in Aether, kaum in siedendem Alkohol, aber leicht in Wasser und Essigsäure auflöst. Er war nach der Formel $C^{24}H^{46}O^{19} + C^{4}H^{6}O^{3}$ zusammengesetzt und daher durch Auswechselung von 5 Atomen Wasser gegen 1 Atom Essigsäure entstanden. Durch Kalilauge lieferte er essigsaures Kali und *Mannitan* $= C^{24}H^{48}O^{20}$, so dass also bei der Wegnahme der Essigsäure nicht wieder alle 5 HO, sondern nur 1 Atom Wasser wieder eintritt.

Der von diesem Präparat abgeschiedene Syrup schied beim Vermischen mit Wasser weisse krystallinische Körner ab, die sich in siedendem Wasser auflösten und beim Erkalten völlig wieder abschieden und dann mit Alkohol rein und krystallisirt erhalten werden konnten. Dieses Product war optisch inactiv und nach der Formel $C^{36}H^{52}O^{24} (= C^{12}H^{16}O^{6} + 6C^{4}H^{6}O^{3})$ zusammengesetzt, demnach ein *Hexacetyl-Mannit*. Die Mutterlauge von diesem Körper gab endlich beim Verdunsten eine halbfeste, sehr bitter schmeckende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, durchsichtige und, was sehr interessant erscheint, um 22°,6 nach Rechts rotirende Masse, welche nach der Formel $C^{12}H^{24}O^{10} + 2C^{4}H^{6}O^{3}$ zusammengesetzt ist und Berthelot's essigsaurer Mannitan zu seyn scheint (vrgl. auch Grange im „Journ. de Ph. et de Ch. 4. Ser. X, 351“).

Cellulinum. Für die immer noch nicht allgemein anerkannte Ansicht, nach welcher der Zellstoff $= C^{12}H^{20}O^{10}$ als ein dreiatomiger Alkohol angesehen werden soll und das sogenannte

Pyroxylinum s. *Gossypium fulminaus* ein nach der Formel $C^{12}H^{14}O^{7} + 3NO^{5}$ zusammengesetzter wahrer Säureäther davon ist, hat Gintl (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins VII, 421) einen neuen Beweis geliefert welcher, zusammen genommen mit den klar redenden Nachweisungen von Béchamp (Jahresb. für 1854 S. 146), von Hadow (das. für 1855 S. 120) und von Guignet (das. 1864 S. 197), meiner Ansicht nach wohl keinen Zweifel mehr darüber aufkommen lässt, dass das Pyroxylin keine sogenannte Nitroverbindung ist und als solche NO^{4} weder ganz noch theilweise für ausgetretenen Wasserstoff gebunden enthält, sondern dass es ganz einfach durch Auswechselung von 3HO gegen $3NO^{5}$ aus dem Zellstoff erzeugt wird, worin bekanntlich das characteristischste Attribut für Alkohole überhaupt besteht.

Schon durch Crum war es bekannt, dass sich das Pyroxylin in Schwefelsäurehydrat $= \dot{H}\ddot{S}$ zu einem völlig farblosen und syrupdicken Liquidum auflöst, aber man hatte bisher den chemischen Vorgang dabei nicht weiter erforscht. Dies ist nun von Gintl geschehen. Derselbe hat nicht allein jene Angabe als richtig be-

stätigt, sondern nun auch factisch nachgewiesen, dass Alles, was bei der Erzeugung dem Zellstoff von der Salpetersäure assimilirt worden war, durch die Schwefelsäure in Gestalt von *farblosem* Salpetersäurehydrat $= \dot{H}\ddot{\ddot{N}}$ wieder ausgetrieben wird, und dass sich dabei zugleich der organische Complex, womit in dem Pyroxylin die nun offenbar unverändert eingetretene Salpetersäure verbunden war, mit Schwefelsäure vereinigt und damit eine der sogenannten *Holzschwefelsäuren*, am wahrscheinlichsten wohl diejenige der von Blondeau de Corolles dargestellten $= C^{12}H^{14}O^{7}\dddot{S}^{3} + 3\dot{H}\dddot{S}$, hervorbringt.

Bei der Auflösung des Pyroxylins in concentrirter Schwefelsäure bildet sich also diese Holzschwefelsäure einfach dadurch, dass die vorhandene Salpetersäure frei wird und die Schwefelsäure an ihre Stelle tritt. Die ausgeschiedene Salpetersäure geht dabei grossentheils als ein *farbloser* saurer Dampf weg und zum Theil bleibt sie in dem syrupdicken Liquidum zurück und kann zu ihrer quantitativen Bestimmung nicht einfach davon abgeschieden erhalten werden, indem das dicke Liquidum sowohl in Wasser als auch in Alkohol sehr leicht löslich ist, und verkohlt, wenn man es zum Austreiben der Salpetersäure erhitzt, wie solches von der Holzschwefelsäure auch für sich bekannt ist. Als Gintl aber das dicke saure Liquidum mit Wasser verdünnte und dann mit kohlensaurem Baryt sättigte, bekam er sowohl salpetersauren Baryt als auch holzschwefelsauren Baryt, welches letztere Barytsalz er jedoch nicht analysirte, sondern nur nach den Eigenschaften festgestellt hat.

Müller (Archiv der Pharmac. CXC, 28) glaubt gefunden zu haben, dass eine mit Leinenfaser untermengte Baumwolle nach Duflos' Vorschrift bearbeitet ein in Aether unlösliches und mithin unbrauchbares Pyroxylin liefere, während ihn jene Vorschrift mit reiner Baumwolle ein vortreffliches Präparat geliefert habe. — Das Hinderniss, welches somit die Leinenfaser leistet, ist schwer einzusehen.

Collodium haemostaticum ist nach Pavesi (N. Tijdschrift voor de Pharmac. in Nederland. 1869. p. 256) eine Lösung von 3 Theilen *Benzoësäure*, 5 Theilen *Gallusgerbsäure* und 10 Theilen *Carbolsäure* in 100 Theilen gewöhnlichem *Collodium simplex*.

Es coagulirt Blut und Eiweiss, und lässt beim Verdunsten auf der Haut ein gut haftendes Häutchen zurück.

Amylum. Bekanntlich besitzt jede *Stärke* einen gewissen Gehalt an Wasser, der, wenn er in den lufttrocknen Stärkearten durch genaue Austrocknungsversuche bestimmt wird, selbst zur Unterscheidung derselben von verschiedenen Pflanzen mit zu Hülfe gezogen werden kann, aber auch, wenn er grösser und zur Vermehrung des Gewichts darin zurückgelassen oder gar absichtlich zugesetzt worden ist, für technische Zwecke seine Bedeutung hat, um den Kaufwerth feststellen zu können. Scheibler (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin II, 170) hat nun

durch Versuche nachgewiesen, dass ein 90volumprocentiger oder 0,8339 spec. Gewicht bei +15°,44 ausweisender Alkohol *einerseits* der Stärke das Wasser nur bis auf einen Rückhalt von 11,4 Procent entziehen, *anderseits* aber an eine weniger Wasser enthaltende Stärke das fehlende Wasser bis zu diesen 11,4 Procent abtreten kann, durch die Stärke somit im ersteren Falle schwächer oder im spec. Gewicht höher, im letzteren Falle aber stärker oder im spec. Gewicht niedriger wird, und dass man nach der Zu- oder Abnahme im spec. Gewicht des mit der Stärke behandelten Alkohols den Wassergehalt derselben so genau berechnen kann, wie es wenigstens für technische Zwecke völlig genügend ist, indem dabei nur ein Fehler von 0,5 Procent Wasser mehr oder weniger begangen werden kann (der vielleicht davon herrührt, dass die verschiedenen Stärkearten dem Alkohol auch fremde inhärirende Stoffe von ungleicher Qualität und Quantität mittheilen).

Ein wahres Stärkehydrat $= C^6H^{10}O^5 + \dot{H}$ würde gerade 10 Procent Wasser enthalten, und glaubt Scheibler annehmen zu dürfen, dass absoluter Alkohol einer mehr Wasser enthaltenden Stärke dasselbe genau bis zu 10 Procent entziehen werde, worüber er noch Versuche anstellen will. Für die Bestimmung des Wassers zu technischen Zwecken glaubt er aber doch den leichter anzuschaffenden und billigeren 90volumprocentigen Alkohol empfehlen zu sollen.

Die Behandlung mit dem 90volumprocentigen Alkohol geschieht einfach auf die Weise, dass man die Stärke in einer trocknen Stöpselflasche mit der doppelten Gewichtsmenge des Alkohols (Scheibler wandte von der ersteren 41,7 und von dem letzteren 83,4 Grammen an) übergiesst, die Flasche verschliesst, unter häufigem Durchschütteln 3/4 bis 1 Stunde lang stehen lässt, den Alkohol nun abfiltrirt, auf eine Temperatur von +15°,44 bringt und das spec. Gewicht desselben ermittelt.

Nachdem Scheibler dann noch die Resultate vorgelegt hat, welche unter seiner Leitung von L. Best bei einer vergleichenden Bestimmung des Wassergehalts durch gehöriges Austrocknen und durch obige Behandlung mit Alkohol von 11 verschiedenen Stärkeproben erhalten wurden und welche die oben erwähnte Differenz von nur 0,5 Procent herausstellten, fügt er die folgende darauf gegründete Tabelle hinzu, aus welcher man sogleich den Wassergehalt der Stärke aus dem spec. Gewicht des mit derselben behandelten Alkohols ersieht, und worin (A) die Wasserprocente und (B) das spec. Gewicht des Alkohols ausdrücken:

(A)	(B)	(A)	(B)	(A)	(B)
0	0,8226	7	0,8291	14	0,8370
1	0,8234	8	0,8300	15	0,8382
2	0,8243	9	0,8311	16	0,8394
3	0,8253	10	0,8323	17	0,8405
4	0,8262	11	0,8335	18	0,8416
5	0,8271	12	0,8346	19	0,8426
6	0,8281	13	0,8358	20	0,8436

(A)	(B)	(A)	(B)	(A)	(B)
21	0,8446	36	0,8579	51	0,8695
22	0,8455	37	0,8587	52	0,8703
23	0,8465	38	0,8595	53	0,8710
24	0,8474	39	0,8603	54	0,8716
25	0,8484	40	0,8612	55	0,8723
26	0,8493	41	0,8620	56	0,8731
27	0,8502	42	0,8627	57	0,8738
28	0,8511	43	0,8635	58	0,8745
29	0,8520	44	0,8643	59	0,8753
30	0,8529	45	0,8651	60	0,8760
31	0,8538	46	0,8657	61	0,8767
32	0,8547	47	0,8665	62	0,8775
33	0,8555	48	0,8673	63	0,8783
34	0,8563	49	0,8680	64	0,8791
35	0,8571	50	0,8688	65	0,8798

Aus dieser Tabelle sieht man klar ein, dass der Alkohol in demselben Verhältnisse das Wasser abgibt, wie die Stärke wasserärmer ist, aber aufnimmt, was die Stärke mehr als 11,4 Procent enthält. Eine genaue Bestimmung des spec. Gewichts ist aber offenbar durchaus erforderlich; Scheibler führte sie mit einer feinen Wage nach Mohr's Princip aus.

Amylum jodatum. Die noch immer offen gebliebene Zeitfrage, ob die *Jodstärke* eine chemische Verbindung sey, oder ob das Jod der Stärke nur mechanisch adhärire, unterwarf Guichard (Journ. de Pharm. et de Ch. 4. Ser. VII, 271) dieselbe der Dialyse und fand, dass zuerst freies Jod und darauf Jodwasserstoffsäure durch das Septum ging, wiewohl sehr langsam, und dass schliesslich ungefärbte Stärke im Dialysator verblieb, woraus er folgert, dass das Jod die Stärke nur färbe, sich aber nicht chemisch damit verbinde, und dass folglich auch keine farblose Jodstärke (Jahresb. für 1863 S. 149) existire.

Saccharum canneum. In Betreff des *Rohrzuckers* hat Vogel (Buchn. Repert. XVIII, 154) die schwierige Aufgabe zu lösen versucht, *Colonialzucker* und *Rübenzucker* von einander zu unterscheiden und zu bestimmen. Beide sind bekanntlich Rohrzucker und, wenn völlig rein und namentlich krystallisirt (weisser Candiszucker) gewiss sicher nicht zu unterscheiden. Eine etwa mögliche Bestimmung wird daher nur auf etwaige fremde Einmischungen, welche in den noch nicht völlig raffinirten Formen (Hutzucker) zurückgeblieben sind, gegründet werden können, wenn sie sich auch nur durch verschiedene Reactionen bekunden, da es schwierig und selbst unmöglich seyn dürfte, ihre Natur und Bedeutung zu enträthseln. Sucht und findet man darin Körper, welche bei der Reinigung des Zuckers angewandt werden, wie Kalk, Kalksalze, Blei etc., oder Substanzen, die man zur schöneren weissen Farbe hineinbringt, wie Indigo oder Indigschwefelsäure und Smalte, oder Traubenzucker, womit der Hutzucker schon stark verfälscht vorgekommen

ist, so folgt daraus nichts für die Entscheidung, weil solches bei dem Rohrzucker aus beiden Quellen vorkommen kann. Dagegen dürfte ein im Rübenzucker gefundener Gehalt an Buttersäure darüber zu entscheiden im Stande seyn, wenn dieselbe niemals in dem Colonialzucker enthalten wäre, was aber wohl noch weiter festzustellen seyn würde. Vogel gibt nun an, dass Conditoren den Rübenzucker zu einigen Zuckerwaaren ungeeignet befunden hätten, indem sich derselbe mit Indigcarmin ohne Verwandlung in Grün nicht einkochen lasse, während der Colonialzucker diesen blauen Farbstoff dabei nicht verändere, und hat Vogel diesen Unterschied, der offenbar durch noch unbekannte Beimischungen bedingt wird, auch völlig richtig befunden. Dann glaubt Vogel in dem ungleichen spec. Gewicht eine anwendbare Differenz zu erblicken, indem bei zahlreichen Versuchen dasselbe für den Colonialzucker immer etwas höher gefunden sey, als wie für den Rübenzucker, nämlich in dem Verhältniss wie 20:19. (eine unbestreitbare Entscheidung dürfte aber wohl nicht darauf zu gründen seyn).

Die Veränderung des blauen Indigcarmins in Grün glaubt Vogel aus einem geringen Gehalt an salpetersauren Salzen erklären zu können, wiewohl nach Mulder's Erfahrungen auch ein Gehalt an Traubenzucker die Ursache davon seyn kann.

(Der blaue Indigcarmin ist bekanntlich das in heissem Wasser leicht, aber erst in 140 Theilen kaltem Wasser mit schön blauer Farbe lösliche *indigblauschwefelsaure Kali* $= C^{18}H^{8}N\dot{O}\dddot{S}+\dot{K}\dddot{S}$).

Leichter und bestimmter, wie auf Abstammung, ist die Prüfung des Rohrzuckers auf ein sogenanntes Weissen mit einem blauen Körper, wie mit Ultramarin, Anilinblau, Berlinerblau, Indigo und Smalte. Zur Prüfung auf die beiden erst genannten Substanzen löst Raimann (Hager's Pharmac. Centralhalle X, 54) eine grössere Menge von dem Zucker in etwa nur der Hälfte seines Gewichts Wasser und lässt die Lösung in einem cylindrischen Gefässe ruhig stehen, wobei sich dieselben daraus zu Boden setzen. Nach dem Abgiessen der Zuckerlösung wird der blaue Absatz abfiltrirt, ausgewaschen und zunächst mit Salzsäure behandelt: verliert er dabei die blaue Farbe mit wahrnehmbarer Entwickelung von Schwefelwasserstoff, so ist er Ultramarin, verändert er sich dadurch nicht, löst er sich aber nach dem Auswaschen in Alkohol, so ist er Anilinblau (wenn beides nicht stattfindet, so kann die Untersuchung mit ihm leicht auch auf die anderen blauen Substanzen ausgedehnt werden, wäre er z. B. Berlinerblau, so würde er sich in KO mit Abscheidung von Eisenoxyd auflösen, wäre auch dies nicht der Fall, so würde er verbrennen, wenn er Indigo betrifft, und findet auch keine Verbrennung statt, so kann er Smalte seyn.

Dubrunfaut (Journ. de Pharm. et de Ch. 4. Ser. X, 54 und 109) weist nach, dass sowohl der rohe als der raffinirte *Rübenzucker* mehr oder weniger Traubenzucker (Glycose) enthält, und dass selbst der weisse Candiszucker 0,01 davon einschliessen kann. Man erkennt diesen Traubenzucker leicht darin, wenn man eine Lösung des Zuckers mit der Fehling'schen oder Barreswill'schen

alkalischen Kupferlösung versetzt, indem sich dann Kupferoxydul ausscheidet, was bekanntlich der Rohrzucker nicht vermag. Der Rübenzucker reagirt seltener neutral, sondern meist sauer und enthält daher auch eine Säure, was von der Raffinirungsart abhängig ist. Durch Behandeln mit Alkohol kann man den Traubenzucker völlig daraus entfernen. Diesen Gehalt an Traubenzucker zeigt der Rübenzucker erst seit etwa 20 Jahren, und scheint sein Auftreten darin mit der Anwendung von Kohlensäure unter verschiedenen Formen bei der Fabrikation zusammen zu fallen. Was den Zucker in Hüten anbetrifft, so zeigt sich der Traubenzucker weniger in deren Spitze und im Umkreise, sondern relativ mehr im Innern und zunehmend von der Spitze zur Basis der Hüte.

Hardy (Union pharmaceutique, October) hat diese Angaben bestätigt und gefunden, dass deswegen nicht allein alle damit bereiteten Syrupe auf Traubenzucker reagiren, sondern dass in denselben beim Aufbewahren je nach den übrigen Bestandtheilen der Gehalt an Traubenzucker mehr oder weniger zunimmt, namentlich in denen, welche Säuren enthalten, und besonders dann, wenn sie in Gährung übergehen und Schimmel bilden. Aus seinen Erfahrungen glaubt Hardy daher folgern zu können, dass, wenn man in einem Syrup gegen $^7/_8$ Rohrzucker $^1/_8$ Traubenzucker fände, daraus noch keine Substitution des Rohrzuckers durch Traubenzucker angenommen werden dürfe, vorausgesetzt, dass man neben demselben durch Chlorbarium und oxalsaures Ammoniak keinen Gyps darin nachzuweisen im Stande ist, denn wäre dieses der Fall, so würde daraus ein absichtlicher Zusatz von aus Stärke fabricirtem Traubenzucker folgen, welcher bekanntlich immer Gyps enthält und zu theuer werden würde, wenn man den Gyps durch Alkohol etc. daraus vorher entfernen wollte.

Saccharum Uvarum. Oxydationsproducte vom *Traubenzucker.* In den Jahresberichten für 1863 S. 150 und für 1864 S. 200) habe ich angegeben, wie nach Reichardt aus dem Traubenzucker, wenn man ihn auf Kupferoxyd in alkalischer Lösung wirken lässt, ein eigenthümliches Gummi und eine eigenthümliche

Gummisäure $= C^6H^{10}O^{10}$ hervorgehen und wie Beyer dieselbe nicht allein bestätigt, sondern auch, als ein noch weiter gehendes Product, die *Oxygummisäure* nachgewiesen hat. In Reichardt's Laboratorium ist nun die Gummisäure von Felsko (Annal. der Chemie und Pharm. CXLXIX, 356—371) in grösserer Menge nach dem von Reichardt angegebenen Verfahren dargestellt worden, um sie aufs Neue zu analysiren und die Salze derselben mit den wichtigsten unorganischen Basen zu bereiten, zu beschreiben und zu analysiren.

Nach den Analysen der Säure selbst und ihrer Salze ist sie nach der Formel $C^6H^{10}O^{10}$ (im krystallisirten Zustande $= \dot{H}^3 + C^6H^{10}O^{10}$), also gerade so, wie von Reichardt, zusammengesetzt gefunden worden, und in einer Nachschrift sucht auch Reichardt

diese Zusammensetzung als richtig zu vertheidigen gegenüber den Angaben von Claus (Jahresb. für 1868 S. 317), der sie für

Tartronsäure $=C^6H^8O^{10}$ erklären zu können behauptete. — Das Specielle darüber muss in der Abhandlung gelesen werden.

Glycerinum. Die Prüfung des *Glycerins* auf Zucker und Dextrin, wie ich sie im vorigen Jahresberichte S. 324 nach Hager referirt habe, ist von Vogel (Buchn. N. Repert. XVIII, 24) wiederholt angewandt und wenigstens für Zucker immer stichhaltig befunden worden, wogegen sie sich für Dextrin weniger sicher herausstellte, indem sich auch bei einem vermehrten Zusatz von Dextrin bei dem Kochen mit molybdänsaurem Ammoniak und Salpetersäure stets nur eine wenig characteristische grünliche (nicht blaue) Färbung einstellte. Inzwischen ist Vogel der Ansicht, dass ein Gehalt an Dextrin darin doch mit der zur Bestimmung des Traubenzuckers gebräuchlichen Kupferlösung (Jahresb. für 1868 S. 315) nachgewiesen werden könne, weil dieselbe durch reines Glycerin nicht reducirt werde, während ein absichtlich mit Dextrin versetztes Glycerin beim Kochen damit stets eine reichliche Abscheidung von Kupferoxydul liefere. Durch das molybdänsaure Ammoniak etc. kann auch Gummi auf ähnliche Weise, wie Zucker, in dem Glycerin nachgewiesen werden.

Ueber das Glycerin (seine Entdeckung, Geschichte, Vorkommen, Darstellung, Prüfung und Verwendung) hat Klever eine sehr ausführliche und interessante Monographie bearbeitet und in der „Pharmac. Zeitschrift für Russland VIII, Heft 3 und 4" mitgetheilt. Als nichts Neues darbietend kann ich hier nur mit dem Bemerken darauf hinweisen, dass man in den genannten Beziehungen nicht leicht etwas darin vermissen wird, und dass die, Heft 4 S. 217 irrig dem Dr. Abl zugeschriebene Tabelle über die Lösungsfähigkeit des Glycerins für sehr viele Substanzen von Reveil (Jahresb. für 1863 S. 155) ermittelt worden ist.

Heintz (Annal. der Ch. u. Pharm. CLII, 331) hat das Glycerin $=C^6H^{16}O^6$ dem oxydirenden Einfluss von Salpetersäure ausgesetzt und gefunden, dass es sich dadurch zunächst in die schon bekannte Glycerinsäure $=\dot{H}+C^6H^{10}O^7$ verwandelt, welche darauf theils zu Ameisensäure und theils zu Glycolsäure oxydirt wird, aus welcher letzteren dann durch weitere Oxydation die Glyoxylsäure und aus dieser wiederum endlich Oxalsäure hervorgebracht wird (Jahresb. für 1859 S. 153—154).

Pinguedines. Fette.

Elainsäure $=C^{36}H^{66}O^3$. Im Jahresberichte für 1866 S. 300 ist mitgetheilt worden, wie Overbeck diese Säure durch Herausnahme von 4 Atomen Wasserstoff in die schön krystallisirende

Stearolsäure $=C^{36}H^{62}O^3$ verwandelt hat, und ist diese Säure wiederum von Marasse (Berichte der deutschen chemischen Ge-

sellschaft in Berlin II, 359) durch schmelzendes Behandeln mit Kalihydrat in

Hypogäsäure $= C^{32}H^{58}O^3$, wenn das Schmelzen gelinde geschieht, und darauf weiter in

Myristinsäure $= C^{28}H^{54}O^3$, wenn das Schmelzen stärker und andauernder geschieht, verwandelt worden.

Das Schmelzproduct enthielt im ersten Falle 1 Atom hypogäsaures und 1 Atom essigsaures Kali, und im zweiten Falle 1 Atom myristinsaures und 2 Atome essigsaures Kali, und war darin also zuerst die Hypogäsäure und aus dieser wiederum erst die Myristinsäure erzeugt worden, und zwar dadurch, dass aus der Fettsäure jedesmal C^4H^4 weggenommen und dieser Kohlenwasserstoff mit 3 Atomen Wasser unter Entwickelung von 2H in Essigsäure übergeführt wurde:

$$\left.\begin{matrix} C^{36}H^{62}O^3 \\ 3HO \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 2H \\ C^4H^6O^3 \\ \left.\begin{matrix} C^{32}H^{58}O^3 \\ 3HO \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 2H \\ C^4H^6O^3 \\ C^{28}H^{54}O^3 \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.$$

gerade also ganz analog, wie sich unter denselben Umständen die Elainsäure mit Wasser in Wasserstoff, Palmitinsäure und Essigsäure umsetzt (Jahresb. für 1868 S. 326).

Da nun Schröder (Annal. der Chem. und Pharmac. CXLIII, 27) aus der Hypogäsäure in ganz analoger Art, wie Overbeck bei der Elainsäure, eine starre

Palmitolsäure $= C^{32}H^{54}O^3$ hervorgebracht hat, so glaubt Marasse, dass auch diese Säure durch Schmelzen mit Kalihydrat analog eine neue Elainsäure $= C^{28}H^{50}O^3$ liefern werde.

Physetelainsäure. Im Jahresberichte für 1854 S. 70 ist mitgetheilt worden, wie Hofstädter das vom Wallrath abgelaufene flüssige Fett, das sogenannte Wallrathöl im gereinigten Zustande für ein eigenthümliches Elain erklärt und dieses *Physetelain* genannt hat, weil er die darin mit Lipyloxyd verbundene flüssige Fettsäure, die Physetelainsäure nach der Formel $C^{32}H^{58}O^3$ zusammengesetzt fand, welche von der der gewöhnlichen Elainsäure um C^4H^8 abweicht. Bei Gelegenheit seiner weiter unten folgenden Analyse des Labrador-Leberthrans glaubt nun Schaper (Wittstein's Vierteljahresschrift XVIII, 367) die Existenz der Physetelainsäure in Abrede stellen und dieselbe für eine Mischung von gleichen Atomen Palmitinsäure und Elainsäure erklären zu sollen, zumal dadurch die exceptionelle Stellung derselben in den Thranen beseitigt werde. Diese Vermuthung stützt er auch darauf, dass, wenn man die Procentzahlen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in der Palmitinsäure ($= C^{32}H^{62}O^3$) und Elainsäure ($= C^{36}H^{66}O^3$) zusammenaddire und die Producte durch 2 dividire, die Procentzahlen für jene Grundstoffe erhalten würden, wonach die Physetelainsäure zusammengesetzt gefunden worden sey. Schaper kann darin wohl Recht haben, aber erwiesen ist seine Ansicht damit noch nicht. Denn *einerseits* stimmt das Resultat nach

den von ihm für die Berechnung zu Grunde gelegten Zahlen wohl ziemlich damit überein, dagegen keineswegs befriedigend, wenn man für die Berechnung die Atomgewichte der Grundstoffe anwendet, wie sie für diesen Jahresbericht consequent benutzt werden, denn danach erhält man:

	Palmitinsäure	Elainsäure	Mittel	Physetelainsäure
C	77,776	79,16	78,468	78,410
H	12,517	12,06	12,288	11,805
O	9,707	8,78	9,243	9,785,

während Schaper durch seine Berechnung bekam:

	Palmitinsäure	Elainsäure	Mittel	Physetelainsäure
C	77,733	79,117	78,425	78,367
H	12,550	12,088	12,319	12,245
O	9,717	8,795	9,256	9,388,

und *anderseits* kann man durch keinerlei Addition und Division der Formeln für die Palmitinsäure und Elainsäure die Formel erzielen, welche nach Hofstädter für die Physetelainsäure angenommen worden ist. Zum Beweise würde also noch die Trennung beider Säuren nach Heintz's Methode und Feststellung derselben hinzugefügt werden müssen, wozu der Gegenstand bedeutungsvoll genug ist.

Olea unguinosa. Zur Reinigung der *fetten Oele* ist von Mehu ein einfaches Verfahren angegeben worden, welches alle Beachtung zu verdienen scheint. Ich habe dasselbe schon S. 188 beim Oleum phosphoratum mitgetheilt, bei dem es gerade eine wichtige Bedeutung hat. (Vrgl. auch S. 338 den Artikel „Oleum Olivarum album" in diesem Bericht).

Eine andere Reinigungsweise der fetten Oele ist von de Keyser (N. Jahrbuch der Pharmac. XXXI, 116) angegeben worden, nämlich mit Ammoniakliquor in folgender Art:

Man bringt z. B. 100 Kilogrammen (200 Pfund) in ein entsprechend grosses Fass, fügt eine Mischung von 600 Grammen Ammoniakliquor und 600 Grammen destillirtes oder Regenwasser hinzu, rührt oder schüttelt gehörig durcheinander, bis man ein homogenes Gemisch erzielt hat (worauf etwa 1/4 Stunde Zeit erfordert wird), und lässt gut verschlossen ruhig stehen. Die Mischung hat sich dann wieder geschieden und geklärt, so dass man das gereinigte Oel abnehmen und filtriren kann. Ein ausgeschiedener ölhaltiger Bodensatz wird zur Bereitung von Seife mit benutzt.

Ein so gereinigtes Oel enthält keine Spur von Säure mehr und lässt überhaupt nichts zu wünschen übrig. Als Beispiel wird *Oleum Raparum* angeführt, bei dem die Reinigung in der erwähnten Art gelingen soll. — Das Verfahren ist eben so einfach wie billig und verdient daher nachgeprüft zu werden, in wie weit dadurch auch andere Körper, als Säuren, daraus entfernt werden.

Im Jahresberichte für 1854 S. 177 habe ich ein Verfahren von Behrens angegeben, wie man 7 verschiedene fette Oele durch die

verschiedene Farbe unterscheiden kann, welche dieselben annehmen, wenn man eine Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure zu gleichen Gewichtstheilen herstellt und mit dieser Mischung ein gleiches Volum des fetten Oels in Berührung bringt. Den damals aufgeführten Oelen fügt Behrens (Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1869 S. 187) nun noch das *Erdnussöl* hinzu, welches davon eine braune Farbe annehmen soll. Die Redaction der genannten Zeitschrift S. 202 knüpfte einige Zweifel an die Richtigkeit dieser Angabe in Folge abweichender Angaben von Flückiger über dieses Oel, wogegen dann aber Behrens S. 222 protestirt.

Dass Behrens hier an seine früheren Versuche und Resultate derselben erinnert und nun auch noch das Erdnussöl hinzufügt, ist dadurch veranlasst worden, dass der Präsident der Handelskammer in Nizza, Septime N. Avigdor (Journ. de Pharm. et de Ch. 4. Ser. IX, 223) einen Preis von 15000 Franken für ein leicht ausführbares, sicheres und eigentlich nicht weitläufig chemisches Verfahren ausgeschrieben hatte, durch welches eine Verfälschung des

Oleum Olivarum mit Sesamöl ermittelt werden kann, und Behrens der Meinung zu seyn scheint, dass sein Verfahren jenen Zweck völlig erreichen lasse. Die Einreichung von Eingaben darüber mussten bis zum 30. Juny d. J. erfolgen; ob solche erfolgt sind und dadurch das Problem gelöst worden ist, habe ich noch nicht erfahren.

Oleum Olivarum album. Da das *gebleichte Olivenöl* des Handels stets so ranzig riecht und schmeckt, dass es zu pharmaceutischen Zwecken nicht verwandt werden darf, so suchte Potyka (Archiv der Pharmac. CLXXXVII, 32) eine Behandlungsweise des käuflichen rohen Olivenöls zu ermitteln, wodurch dasselbe ein tadelloses Präparat liefern könne.

Durch eine Behandlung mit Kohle, unterchlorigsaurem Natron, Chlor und Chromsäure wurde kein practisches Resultat erhalten, wohl aber mit übermangansaurem Kali, wenn man das rohe Oel damit in folgender Weise behandelt:

Man löst $1\frac{1}{2}$ bis 2 Theile des übermangansauren Kali's, wie es der Handel mit 13 bis 15 Gr. pro Pfund notirt darbietet, in 80 bis 100 Theilen Wasser, setzt 100 Theile Provençeröl hinzu, schüttelt gehörig durcheinander und lässt das linimentartige Gemisch unter öfterem Durchschütteln 1 Tag lang in gelinder Wärme stehen. Nun fügt man 8 bis 10 Theile roher Salzsäure hinzu und schüttelt damit zuweilen tüchtig durch. Nachdem sich dann das Oel nach einiger Zeit völlig abgesondert hat, wird es von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, gehörig mit Wasser gewaschen, durch Erwärmen in einer Schale auf dem Wasserbade völlig von an- und inhärirendem Wasser befreit und filtrirt.

Das Oel ist nun schön entfärbt, klar und auch zu inneren Arzneiformen vollkommen anwendbar.

Oleum Papaveris konnte auf dieselbe Weise ebenfalls sehr zweckmässig gereinigt werden, aber bei *Leberthran* und *Rüböl* (vrgl. Jahresb. für 1855 S. 139; 1857 S. 157 und 1860 S. 164) konnte dadurch ein befriedigendes Resultat nicht erzielt werden.

Oleum jecoris Aselli. Ueber die neue Sorte von Leberthran, welche erst in neuester Zeit zuweilen einmal kaum mehr als mit dem Namen

Labrador-Leberthran zur Sprache gebracht worden ist, haben uns Kinne, Apotheker zu Herrnhut in der sächsischen Lausitz (Wittstein's Vierteljahresschrift XVIII, 546), Wittstein (das. S. 548) und Schaper (Chemische Untersuchung des Labrador-Leberthrans. München 1869. Druck von E. R. Schurich. Auch in Wittstein's Vierteljahresschrift XVIII, 359) genauere Kenntniss verschafft.

Wie Kinne in einer brieflichen Mittheilung darüber an Wittstein berichtet, so ist die Gewinnung dieses Leberthrans erst auf seine Veranlassung durch die herrnhutischen Missionäre in Labrador begonnen und im vorigen Jahre (1868) auf etwa 40 Centner gebracht worden, ohne wahrscheinliche Aussicht, dass die alljährliche Production in der Folge einen noch grösseren Umfang erreichen werde. Kinne ist der einzige Abnehmer dieses Thrans und wird ihm die gesammte Ausbeute alljährlich auf ein Mal durch die Missionäre auf einem denselben zugehörigen Schiffe über London zugeführt. In Herrnhut und Umgegend hat er dafür so viele Consumenten, um sie mit der obigen Quantität kaum befriedigen zu können, und dürfte daher eine weitere Verbreitung dieses Thrans wohl kaum zu erwarten seyn.

Was nun die Bereitung dieses Thrans anbetrifft, so hat sich Kinne das Verfahren dabei durch einen kürzlich von Labrador nach Herrnhut gekommenen Missionär auf folgende einfache Weise demonstriren lassen: Aus den gefangenen Fischen werden die Lebern derselben sofort herausgeschnitten, aus diesen wiederum ohne Verzug das Fett in kleinen Blockkesseln vorsichtig ausgeschmolzen, dabei das zuerst abgeschöpfte Oel für sich in grösseren Behältern angesammelt, darin sedimentiren gelassen und nach der Klärung in Tonnen für die Versendung gefüllt. Die Ursache der guten Beschaffenheit dieses Thrans, namentlich dass er gar nicht oder nur wenig ranzig ist, liegt nach Kinne darin, dass man die Lebern sogleich frisch verarbeitet, ehe sie lange Zeit dem Einflusse des Lichts und der Luft ausgesetzt gewesen seyen. Inzwischen hat Kinne den Gehalt an festem Fett darin sehr ungleich und selbst auch so stark gefunden, dass er zuweilen einmal ein ganzes Fass mit einigen Centnern des Thrans von dem ausgeschiedenen starren Fett hat abfiltriren müssen, und er glaubt, dass dieses davon herrühre, theils dass die Tonnen zur Versendung an den verschiedenen Missionsplätzen aus den grösseren Reservoiren bei verschiedenen Temperaturen gefüllt würden, und theils dass in einige Tonnen der obere und in andere der untere Thran aus den

Reservoiren gelange, welcher letztere reicher an festem Fett sey, wie der erstere. Dieses mag immerhin richtig seyn, aber immer bleibt dieser Thran doch, wie daraus abzunehmen ist, im Allgemeinen reicher an festem Fett, wie die gewöhnlichsten Sorten.

Den Fisch, welcher die Lebern zu diesem Thran liefert, nennt Kinne einfach *Dorsch* (Gadus Callarias), und hat derselbe ein ausgeweidetes, ausgestopftes, getrocknetes und wohlerhaltenes Exemplar an Wittstein gesandt, welcher darüber das Folgende angibt: „es hat von der Spitze der Schnauze bis Ende des Schwanzes eine Länge von 28 Zoll (Bairisches Maass, von dem 12 Zoll =0,291 Meter), wogegen die grösste Breite nur 4 Zoll misst, und dass es der echte Dorsch — Gadus Callarias — ist, weist, ausser anderen Merkmalen, auch die 1 Bartfaser aus.“ Wiewohl darin eine Erklärung liegen könnte, warum dieser Thran auffallend reicher an festem Fett ist, wie der aus den Lebern des Kabliau (Gadus Morrhua), und wiewohl ich weit entfernt bin, diesen Ursprung des Thrans von Labrador in Abrede zu stellen, so wollen beide Herren, denen es doch nur um das Wahre zu thun seyn kann, es mir nicht übel nehmen, wenn ich noch einige Bedenken daran knüpfe: Zunächst würde dagegen die Angabe in zoologischen Werken sprechen, dass der Dorsch wohl an den Küsten von Norwegen, Island und Grönland vorkomme, dass aber seine eigentliche Heimath die Ostsee sey; dann stimmt damit auch nicht die in zoologischen Werken vom Dorsch angegebene Länge, welche nämlich nur zwischen 1 und 2 Fuss variiren und selten darüber hinausgehen soll, zumal Kinne angibt, dass das an Wittstein eingesandte Exemplar nur ein kleines aus seichterer See sey, in tieferer See dagegen grössere Exemplare vorkämen. Die von Wittstein geltend gemachte 1 Bartfaser entscheidet darüber nicht, da sie der Kabliau eben so gut besitzt, und mit der Annahme desselben als Ursprung fallen auch jene Bedenken von selbst weg. So gut, wie der Kabliau auf der im vorigen Jahresberichte S. 334 näher bezeichneten alljährlichen Wanderung behuf Ernährung in ungeheuren Schaaren zunächst an der Küste von Island und dann an der von Newfoundland auf einige Monate eine Station macht und während der Zeit zur Gewinnung eines wenigstens an der letzteren Station an starren Fetten sehr reichen Leberthrans etc. gefangen wird, dürfte dieser Fisch auch an die von Newfoundland nicht sehr ferne Küste von Labrador vordringen und hier eine gewisse Zeit verweilen und zu denselben Zwecken verwandt werden, welche etwa in die Monate August bis October fallen würde, und in dieser Beziehung könnte es zur Aufklärung mit beitragen, wenn Kinne, der dazu die beste Gelegenheit hat, auch über die Jahreszeit der Gewinnung des Leberthrans in Labrador Erkundigungen einziehen wollte. Dass der Kabliau zu der erwähnten Zeit auch an den zum Gouvernement Newfoundland gehörigen Inseln Miquelon und St. Pierre auftritt und hier ebenfalls zur Gewinnung von Leberthran etc. gefangen wird, ist längst bekannt, aber der hier gewonnene Thran soll nach Henkel (N. Jahrbuch f. Pharm.

XXX, 207) ungleich ärmer an festem Fett seyn (vrgl. weiter unten den Schluss von Schaper's Analyse) *).

Warum nun der Thran aus den Lebern des Kabliaus an den Küsten von Norwegen, Island, Miquelon und St. Pierre ungleich ärmer an festem Fett auftritt, wie der daraus an der Küste von Newfoundland, ist schwer einzusehen und wohl nur an Ort und Stelle sicher zu ermitteln. Man könnte sich z. B. vorstellen, dass der grosse Gehalt immer natürlich sey, dass man ihn aber an den erst genannten Localitäten sich mehr oder weniger durch Kälte daraus absetzen lasse und den nun daran ärmeren Thran davon abnehme und in den Handel bringe, wofür Kinne's Nachrichten zu sprechen scheinen. Ist aber der Gehalt an starrem Fett in dem Thran der Lebern des Kabliaus an der Küste von Newfoundland auch natürlich immer grösser, wie an den anderen genannten Localitäten, so könnte dies vielleicht darin seinen Grund haben, dass der Kabliau, wenn er nach seinen Propagations-Anstrengungen abgemagert von der norwegischen Küste an der von Newfoundland (event. Labrador) ankommt und hier durch die sich ihm darbietende reiche Nahrung (vrgl. den vorigen Jahresbericht) feist wird, in seiner Leber auf die Weise, wie es Heintz (Jahresb. für 1854 S. 167 und 168) für alle Fettgemische wahrscheinlich findet, zunächst reichlicher ein starres Fett erzeuge und dieses dann allmälig bis zu dem Grade in Elain verwandele, wie es bei seinem Wiedererscheinen an der norwegischen Küste darin gefunden wird.

Kinne setzt, wie es scheint, den Labrador-Leberthran in Flaschen mit etwa 7 Unzen Thran ab, und

Schaper gibt davon zunächst an, dass man die Flaschen, um den Thran in seiner Güte zu erhalten, nicht bloss zur längeren Aufbewahrung, sondern auch während des Verbrauchs, mit einem guten und reinen Kork verschlossen halten, und im Dunklen oder eingewickelt an einen nicht zu warmen Ort stellen möge. Im Uebrigen hat Schaper die folgenden chemischen Verhältnisse damit ermittelt:

Der Labrador-Leberthran hat eine blass weingelbe Farbe, riecht eigenthümlich fischähnlich, besitzt 0,9219 spec. Gewicht bei +8°, ist bei +15° völlig klar, setzt aber schon bei +6° starres Fett ab und erstarrt bei —2° völlig zu einer steifen salbenartigen Masse (dass er aber noch mehr starres Fett enthalten kann, wie die hier verwandte Probe, haben wir vorhin schon aus Kinne's Nachrichten vernommen). Er reagirt völlig neutral, haucht aber langsam eine geringe Menge von einer flüchtigen Säure aus, welche ein über dem Thrane in einer verschlossenen Flasche aufgehangenes Stück Lackmuspapier allmälig weinroth färbt. Er lässt

*) Durch gütige Mittheilung des oben erwähnten ausgestopften Exemplars von Herrn Dr. Wittstein und durch Vergleichung desselben mit einem auf meine Veranlassung in der Ostsee gefangenen und während des Drucks dieses Artikels über Lübeck mir zugegangenen frischen Dorsch ist es mir möglich geworden, zu entscheiden, dass der Labrador-Fisch nicht der Dorsch, sondern der Kabliau ist.

sich mit Aether nach allen Verhältnissen mischen, während Alkohol den Thran nur sehr schwer auflöst. Beim Verseifen mit Natronlauge in der Wärme entwickelt der Thran eine sehr geringe, aber durch den Geruch deutlich erkennbare Menge von Trimethylamin und dann von Ammoniak. Als Schaper darauf die entstandene Seifenmasse durch Schwefelsäure zersetzte, hierauf die wässrige Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Fettsäuregemisch befreite und nun erhitzte, entwickelte sie deutlich den Geruch nach Essigsäure und später auch nach Buttersäure, und schliesslich bekam er daraus so viel Glycerin $=C^6H^{16}O^6$, dass dasselbe von dem angewandten Thran ungefähr 10 Procent betrug, entsprechend 7 Procent *Lipyloxyd* $=C^6H^{10}O^3$, in welcher Gestalt es in dem Thran mit dessen fetten Säuren verbunden war (Schaper bringt aber nachher nur 5,915 Procent Lipyloxyd in Rechnung). Der Thran enthält also die gewöhnliche Base der Fette, aber nicht Propyloxyd, wie Winckler einmal gefunden haben wollte (Jahresb. für 1852 S. 162).

Das abgeschiedene Fettsäuregemisch war gelblich, roch noch ganz so fischähnlich wie der Thran selbst, hatte die Consistenz einer weichen Butter, und eine Analyse desselben stellte als Bestandtheile nur Palmitinsäure $=C^{32}H^{62}O^3$ und Elainsäure $=C^{36}H^{66}O^3$ in dem Verhältniss von etwa 1 : 2,7 heraus, wovon die erstere nur eine sehr geringe und daher zu vernachlässigende Menge von Stearinsäure auswies. Die erhaltenen Quantitäten der Bestandtheile der eigentlichen Fettmasse des Thrans stellt Schaper nun nach Proc. auf:

Palmitinsäure	25,511	
Elainsäure	68,574	=100
Lipyloxyd	5,915	

und er folgert daraus, dass dieselbe ein Gemisch von Palmitin $=C^6H^{10}O^3+3C^{32}H^{62}O^3$ und von Elain $=C^6H^{10}O^3+3C^{36}H^{66}O^3$ sey. Diese Folgerung erscheint wohl völlig richtig, aber jene Zahlenwerthe stimmen damit nicht sehr genau, denn die 25,511 Palmitinsäure gebrauchen zur Palmitinbildung 2,237 und die 68,574 Elainsäure zur Elainbildung 5,441, beide Säuren zusammen mithin 7,678 Lipyloxyd, während die Uebersicht nur 5,915 und daher 1,763 zu wenig aufgenommen hat. Allein, wie ich schon oben bemerkte, so hat Schaper bei der Analyse 10 Procent Glycerin =7 Procent Lipyloxyd erhalten und ein Verlust von 0,678 Proc. erscheint leicht erklärlich. Vermehren wir jedoch die 5,915 Lipyloxyd in der Uebersicht auf 7,678, so entsprechen die übrigen in derselben nicht genauen Procenten.

Der Thran scheint auch Producte von zersetzten Bestandtheilen der Galle zu enthalten, indem Schaper anführt, dass der Thran durch concentrirte Schwefelsäure schön purpurroth und nachher bräunlich gefärbt werde, aber er hat diesen Gehalt nicht weiter verfolgt und besprochen.

Dagegen bestimmte Schaper den Gehalt an Jod und an Chlor genauer, nachdem er diese beiden Salzbilder darin entdeckt hatte, und er bekam von dem Jod 0,0150 Proc., und von dem
Chlor 0,0016 „

Der Labrador-Leberthran ist somit eine Mischung von Palmitin und Elain in dem relativen Gewichtsverhältnisse von nahe 3:8, worin aufgelöst und gebunden vorkommen die eben aufgestellten Mengen von Jod und Chlor, geringe und unbestimmte Mengen von Trimethylamin, Ammoniak, Essigsäure, Buttersäure, Stearinsäure, eine flüchtige, wahrscheinlich den Geruch des Thrans bedingende Säure und dem Anschein nach auch Verwandlungsproducte von Gallebestandtheilen.

Dieser Thran stimmt daher mit dem von Newfoundland sowohl in der hellen Farbe als auch in dem grossen Gehalt an starrem Fett sehr gut überein. Die helle Farbe scheint nur von einer sorgfältigen Bereitung aus ganz frischen Lebern abhängig zu seyn und widerspricht sie offenbar der Annahme, dass der grosse Gehalt an starrem Fett durch ein schärferes Ausbraten der Lebern hineingekommen seyn könne, weil der Thran gerade dann die dunkle Farbe haben müsste, wie wir sie beim Oleum jecoris Aselli fuscum kennen. Aber wenn Henkel diesen so grossen Gehalt an starrem Fett für eine Verfälschung mit Stearin erklärt und zur Nachweisung desselben die im vorigen Jahresberichte S. 338 mitgetheilte Prüfung empfahl, so ist nach den im Vorhergehenden vorgelegten Thatsachen diese Beurtheilung wenigstens für den Leberthran vom Labrador in keiner Weise stichhaltig, und daher wohl auch nicht für den Newfoundländer Thran, auf den sich Henkel's Angabe eigentlich nur bezieht. Aber wahrscheinlich hat derselbe das abgeschieden beobachtete starre Fett ohne Prüfung ganz arglos für Stearin angesehen, ein Fett, was im Leberthran überall nicht oder nur in ganz untergeordneter Menge vorkommt, indem das starre Fett darin bekanntlich im Wesentlichen nur *Palmitin* (früher Margarin genannt) betrifft, so dass, wenn man bei einer genaueren Untersuchung eines Leberthrans wirklich viel Stearin fände, dasselbe allerdings als eine Verfälschung angesehen werden müsste, erzielt durch Incorporirung eines Talges namentlich aus dem Thierreich oder der Stearinsäure des Handels, welche Fettarten dann aber theurer wären wie der Thran selbst. Wollte man daher dem Thran aus Gewinnsucht ein starres Fett ertheilen, so dürfte man dazu offenbar doch wohl vielmehr ein Palmitin-reiches Pflanzenöl (Sesamöl, Olivenöl) wählen, dessen Nachweis, wenn überhaupt möglich, doch sehr schwer seyn würde.

Lofodener Leberthran. Den Weg, welchen ich im vorigen Jahresberichte S. 337 als den einzig sicheren bezeichnet habe, um den ausschliesslich aus den Lebern des Kabliaus bereiteten und besten Leberthran von den Lofoden echt zu erlangen, scheint der Apotheker S. Draisma van Valkenburg zu Leeuwarden vielleicht betreten zu haben. Derselbe hat nämlich, wie ich aus den mir durch seinen Hauptagenten für die Schweiz, Oesterreich und deutsche Staaten H. Sardemann in Cöln zugegangenen Annonçen etc. ersehe, Contracte mit einem der ersten Handlungshäuser in Norwegen abgeschlossen, um diesen Thran im Grossen und mit Garantie der besten Qualität zu beziehen. Von dem Hauptdepot

in Cöln aus sind auch bereits schon Niederlagen von diesem Thran in allen Hauptstädten der Provinz Hannover errichtet, so dass er überall zu Gebote steht. Die Annonçen sind ferner begleitet mit Attesten von den Professoren Gunning und v. Goudoever sowie den Doctoren Huet und Modderman in Holland und dem vereidigten Gerichts- und Handels-Chemiker Dr. Ziurek in Berlin, welche sich sämmtlich, so weit die physikalischen, chemischen und therapeutischen Verhältnisse es gestatten, sich höchst rühmlich darüber aussprechen.

Dieser Thran wird *Lofodinischer Dorsch-Leberthran* genannt; ist er aber wirklich auf den Lofoden gewonnen, woran wir zu zweifeln noch keinen Grund haben, so muss nach dem, was ich darüber im vorigen Jahresberichte referirt habe, seine Bezeichnung auch in *Lofodinischer Kabliau-Leberthran* verändert werden, weil auf den Lofoden nur Lebern vom Kabliau verwandt werden.

Cera. Wie die Verfälschung des *Bienenwachses* noch immer und sehr grossartig betrieben wird, zeigt aufs Neue das von Hager (Pharmac. Centralhalle X, 49) erhaltene Resultat der Prüfung einer Probe von dem Bienenwachse, welches O. Marggraf zu Plauen im Voigtlande fortwährend zu einem ungewöhnlichen niedrigen und daher sehr lockenden Preise öffentlich zum Kauf anbietet. Die Probe dazu entnahm Hager aus einer Kiste, welche 100 Pfund gelbes Wachs enthielt und zwar in kleinen und grossen Kuchen, wodurch man der Waare den Anschein gegeben, als wäre sie von verschiedenen Producenten aufgekauft worden, und eine genauere Prüfung ergab, dass dieses Wachs mit ungefähr 50 Proc. Paraffin zusammen geschmolzen war. Diesen Gehalt an Paraffin bekundete das Wachs schon durch mehrere äussere, dem reinem Wachs fremde Verhältnisse: Beim Anfühlen und Kneten mit Fingern zeigte es die seifige Schlüpfrigkeit, welche den Practikern bei einem Gemisch von Wachs und Paraffin nicht mehr unbekannt seyn wird; der Schnittfläche eines von der Masse mit einem Messer abgeschnittenen Scheibchens fehlte die dem Wachs eigenthümliche kreidige Trübung, statt welcher sie hyalin und fettig war; eine Kreidestrich haftete nicht an, wie beim reinen Wachs, und während reines Wachs 0,965 bis höchstens 0,975 spec. Gewicht bei +20° besitzt, hatte dieses Wachs nur 0,895 bis 0,896 spec. Gewicht bei +20°.

Für die Isolirung des Paraffins daraus und dessen genauere qualitative und quantitative Bestimmung desselben schienen Hager die bisher dazu angegebenen und in den vorhergehenden Jahresberichten immer mitgetheilten Methoden in der Ausführung theils zu unangenehm, theils zu umständlich, und theils auch nicht genügend, in letzterer Beziehung namentlich die Beurtheilung durch das spec. Gewicht und durch den Schmelzpunkt, weil es Wachsarten gäbe, deren Schmelzpunkt auf +60° hinunter und Paraffine, deren Schmelzpunkt auf +55° hinaufgehe (aber als Andeutungen

auf Verfälschung kann doch wohl das spec. Gewicht und auch der Schmelzpunkt einfach verwandt werden).

Dagegen hat Hager nun in dem Petroleumäther (Jahresb. für 1864 S. 121 und 1866 S. 342) ein Reagenz ermittelt, womit der Zweck angeblich in folgender Weise leicht ermittelt werden kann.

Man schmilzt etwa 2 Grammen von dem verdächtigen Wachs in einer fingerweiten Probirröhre, fügt eine Lösung von 1,5 Grammen Kalihydrat in 4 bis 5 Grammen Wasser hinzu, und erhält die Mischung noch 1 bis 1½ Minuten lang im Sieden. Durch vorsichtiges Schütteln bekommt man dabei eine, wenn auch nicht ganz klare, so doch gleichförmige Masse und zu dieser setzt man, wenn sie nahe bis zum Erstarren erkaltet ist, 6 bis 8 Grammen Petroleumäther in kleinen Portionen nach einander, verschliesst die Röhre mit dem Finger und schüttelt kräftig durch einander, wodurch sich eine Art Emulsion erzeugt, aus der sich, wenn man eine hinreichende Menge einer Lösung von Bleizucker in Wasser zufügt und nach gehörigem Durchschütteln damit ruhig stellt, der Petroleumäther obenauf wieder abscheidet. Nach dem klaren Abgiessen dieses Aethers, welcher nun das gesuchte Paraffin aufgelöst enthält, wird der Rückstand noch ein Paar Mal eben so mit Petroleumäther behandelt, bis er auf Papier getropft und davon abgedunstet keinen Fettfleck mehr zurücklässt. Alle Auszüge versammelt man in einem tarirten Kölbchen oder Becherglase, destillirt oder dunstet den Petroleumäther, zuletzt in voller Wasserbadwärme völlig davon ab und wägt den Rückstand, welcher nun das Paraffin mit einem gewissen Antheil des echten Wachses ist, der davon abgezogen werden muss, und dieser Antheil beträgt im Durchschnitt 15 Procent von dem echten Wachse. Betrüge daher dieser Verdampfungsrückstand z. B., wie solches bei dem Plauen'schen Wachs der Fall war, 57 Procent, so würde das geprüfte Wachs nahe 50 Procent Paraffin enthalten, da die übrigen 50 Procent Wachs waren, welche nur die Hälfte von 15, also 7,5 Procent an den Petroleumäther abgeben konnten.

Es gibt keine Fettsubstanz, die den Schmelzpunkt und das spec. Gewicht des Wachses mehr herabdrückt, wie das Paraffin. Der Verdampfungsrückstand von dem Plauen'schen Wachs hatte 0,88 spec. Gewicht. Will man weiter das Paraffin auch von dem Wachsantheil befreien, so kann solches damit nunmehro leichter nach der im Jahresberichte für 1861 S. 178 angegebenen Methode mit concentrirter Schwefelsäure ausgeführt werden.

Eine Verfälschung des Bienenwachses mit dem *japanischen Wachse* kann nach Hager, wenigstens qualitativ schon durch das spec. Gewicht erkannt werden, denn da das Bienenwachs höchstens 0,975 spec. Gewicht, das japanische Wachs dagegen ein spec. Gewicht von 0,99 bis 1,012 bei +20° besitzt, so muss ein Wachs, dessen spec. Gewicht bei +20° über 0,975 hinausgeht, stets sicher als verfälscht angesehen werden (vrgl. Jahresb. für 1864 S. 207).

Carnaüba-Wachs. Diese von den Blättern der brasilianischen Copernicia s. Corypha cerifera ausschwitzende, sich leicht in Schup-

pen davon ablösende und, besonders in England zu Kerzen mit verwandte Wachsart (Jahresb. für 1845 S. 181) ist von Nevil Story-Maskelyne (Journ. of the Chem. Societ. VII, 87) aufs Neue genauer untersucht worden, und hat es sich dabei herausgestellt, dass sie, ausser kleineren Mengen von Harz und von einer bei +105° schmelzenden Substanz $= C^{78}H^{164}O^{6}$, aus den Säure-Aethern von wenigstens 2 Wachs-Alkoholen mit mehreren noch unbestimmten Wachs- oder Fettsäuren in der Art besteht, dass diese Säuren darin vorzugsweise das Aetheroxyd des Melissyl-Alkohols $= C^{60}H^{124}O^{2}$ (Jahresb. für 1849 S. 162 und für 1859 S. 148), also das sogenannte Keryloxyd oder Melissyloxyd $= C^{60}H^{122}O$ gebunden enthalten, und die Verbindung desselben mit den unbestimmten Säuren die Hauptgewichtsmasse des Carnaübawachses ausmacht, während in kleinerer Menge ein Säureäther darin vorkommt, dessen Aetheroxyd der Formel $C^{46}H^{94}O$ entspricht, wenigstens wurde aus dem Verseifungsproduct ausser dem Melissyl-Alkohol noch ein Wachs-Alkohol erhalten, welcher bei +78° schmolz und nach der Formel $C^{46}H^{96}O^{2}$ zusammengesetzt gefunden wurde.

Diese Wachsart ist hellgelb mit einem schwachen Stich ins Grüne, härter wie Bienenwachs, schmilzt bei +84°, hat 0,99907 spec. Gewicht, und hinterlässt beim Verbrennen 0,14 Proc. Asche. Wie alle Wachsarten, so lässt sich auch diese sehr schwer und nur in alkoholischer Lösung von Kali verseifen, und aus den Producten dabei wurde vorzugsweise der

Melissyl-Alkohol $= C^{60}H^{124}O^{2}$ erhalten und durch Versuche damit gründlich festgestellt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren mit Aether bildet derselbe eine harte, halbdurchsichtige Masse, welche bei +88° schmilzt, sich in heissem Alkohol und Aether auflöst, und beim Erkalten sich aus ersterem gallertartig und aus dem letzteren in kleinen Blättern wieder abscheidet. Durch Erhitzen mit Natronkalk auf +270° erzeugte sich daraus unter Entwickelung von Wasserstoff die entsprechende Säure, die schon bekannte *Melissinsäure* $= \dot{H} + C^{60}H^{118}O^{3}$. Dieselbe ist in Alkohol höchst schwerlöslich.

Nevil Story-Maskelyne hat auch noch noch einige andere Derivate aus dem Melissyl-Alkohol hergestellt, namentlich ein *Melissyljodür* $= C^{60}H^{122}J$, ein *Melissylchlorür* $= C^{60}H^{122}Cl$ und eine *Melissylschwefelsäure* $= (C^{60}H^{122}O + \dddot{S}) + \dot{H}\dddot{S}$.

b. Einatomige Alkohole.

Fermente. Ueber das Wasserstoffsuperoxyd und seine Beziehungen zu den Fermenten ist von Schaer eine interessante Abhandlung verfasst und in „Wittstein's Vierteljahresschrifl XVIII, 371—391 und 497—524“ mitgetheilt worden, worauf ich hier nur verweisen kann, weil sie in ihrer Ganzheit gelesen werden muss.

Ueber den Einfluss, welchen Zufuhr und Entziehung von Wasser auf die Lebensthätigkeit der Hefezellen äussern, ist ferner von

Wiesner eine gründliche Erforschung angestellt und die interessanten Resultate derselben in den „Sitzungsberichten der K. K. Acad. der Wiss. in Wien. März 1869“ mitgetheilt worden, woraus die Hauptergebnisse auch hier einen Platz finden mögen:

In den lebenden Hefezellen kann der Gehalt an Wasser einerseits ganz fehlen, anderseits aber auch auf 80 Procent steigen, die Organisations-Vorgänge in denselben beginnen jedoch erst dann, wenn derselbe über 13 Procent, vielleicht auf 40° und darüber gestiegen ist.

Durch eine *allmälige* Entziehung des Wassers können alle jungen und alle herangewachsenen Hefezellen völlig entwässert werden, ohne dabei abzusterben und wirkungslos zu werden, aber bei *rascher* Entziehung des Wassers bewahren zwar junge und noch nicht vacuolisirt gewesenen Hefezellen ihr Leben und ihre Wirkung, aber nicht die ausgewachsenen und mit sogenannten Vacuolen versehenen Zellen, und zwar dadurch, dass die Flüssigkeit in den Vacuolen bei der raschen Wegnahme des Wassers in das Plasma der Zellen hineingepresst wird und sich hier zu zahlreichen Tröpfchen vertheilt, während beim langsamen Entziehen des Wassers die Vacuolen unter gleichzeitiger Contraction der ganzen Zelle verschwinden.

Die Vacuolen sind, der allgemeinen Annahme entgegen, für die Gährung nicht unbedingt erforderlich, indem durch vacuolenfreie Hefezellen in einer Zuckerlösung, welche 45 Procent Zucker enthält und den Hefezellen viel Wasser entzieht, doch eine, wiewohl langsame, Gährung stattfindet.

In starkem Alkohol und in sehr concentrirter Zuckerlösung verlieren die Hefezellen bis auf einige wenige ganz junge durch rasche Entziehung von Wasser ihr Leben und Wirkung.

Die Intensität der in den lebenden Hefezellen vor sich gehenden chemischen Processe hängt von dem Wassergehalt in dem Protoplasma dieser Zellen ab, woraus sich die ungleiche Intensität der Gährung in verschieden concentrirten Zuckerlösungen erklärt, da die Wassereinsaugung des Protoplasma's von Zellen, welche in den Zuckerlösungen liegen, zur Concentration derselben im umgekehrten Verhältnisse steht. Daher sind in sehr concentrirten Zuckerlösungen die Wassergehalte der zu sehr contrahirten Hefezellen so gering, dass keine Gährung stattfinden kann. Die vollständigste Vergährung des Zuckers geht in 2 bis 4, ferner in 20 bis 25procentigen Zuckerlösungen vor sich. In 20 bis 25procentigen Zuckerlösungen wird relativ mehr Kohlensäure und Alkohol (entsprechend 95 bis 98 Proc. Rohrzucker), als in 2 bis 4procentigen Lösungen entwickelt, wo die Menge dieser beiden Körper blos 82 bis 83 Proc. vergohrenen Rohrzucker entspricht.

Bierhefe. Die Naturgeschichte dieses Hefepilzes, bekanntlich von Meyen bereits

Saccharomyces Cerevisiae genannt, ist von Reess (Botanische Zeitung XXVII, 105—118) einer sehr gründlichen Erforschung unterworfen worden. Die interessante Abhandlung darüber muss je-

doch in ihrer Ganzheit, womit ich die Grenzen dieses Berichts überschreiten würde, an dem citirten Orte gelesen werden. Eben so kann ich auch eine Abhandlung über

Mycoderma Vini von De Seynes (Compt. rend. LXVII, 105) hier nur nachweisen, woraus Reess in der „Botan. Zeitung XXVII, 521" einige Hauptsäte in deutscher Uebersetzung mit einigen Bemerkungen dazu mitgetheilt hat.

Säure-Aether. Bekanntlich können viele, namentlich organische Säuren aus Alkoholen durch Abscheidung von Wasser keine Aetheroxyde hervorbringen und daher auch mit denselben keine Säure-Aether erzeugen (wie z. B. aus Aethyl-Alkohol $=C^4H^{12}O^2$ mit Essigsäure direct kein Essigäther $=C^4H^{10}O+C^4H^6O^3$ bereitet werden kann), während die Bildung solcher Säureäther sogleich erfolgt, wenn noch eine starke Mineralsäure, z. B. Schwefelsäure, Salzsäure, zugefügt und dieselbe, wie man zu sagen pflegt, mitwirken gelassen wird, ohne sich bisher um eine wissenschaftliche Erklärung dieser Mitwirkung besonders bekümmert zu haben. Friedel (Compt. rend. LXVIII, 1557) hat nun Versuche über die Mitwirkung der Salzsäure angestellt, aus denen folgt, dass sie nicht in einer vorhergehenden Bildung von Haloidäthern, z. B. beim Aethyl-Alkohol vom Aethylchlorür $=C^4H^{10}Cl$, bestehen kann, die sich dann mit den Säurehydraten in Säureäther und regenerirte Salzsäure umsetzen, sondern sehr wahrscheinlich darin, dass die Salzsäure zunächst mit der organischen Säure ein Chlorür hervorbringt, mit der Essigsäure z. B. unter Abscheidung von Wasser das sogenannte Acetylchlorür $=C^4H^6O^2+Cl$, was sich dann mit den Alkoholen einfach in Säureäther und regenerirte Salzsäure umsetzt. Bei Gegenwart von Wasser kann Salzsäure mit den organischen Säuren keine solche Chlorüre erzeugen, weil diese auf andere Weise gebildet durch Wasser bekanntlich sogleich in Salzsäure und regenerirte Säuren zerfallen, aber Friedel nimmt an, dass bei Gegenwart von Alkoholen der Bildung von solchen Säurechlorüren als vermittelnde Zwischenglieder nichts im Wege stehe, und die Beweise, welche er dafür vorbringt, lassen auch wohl keinen Zweifel über diese wissenschaftliche Erklärung übrig, zumal eine mechanische Mitwirkung doch wohl gar nicht angenommen werden kann.

Ueber die Mitwirkung der Schwefelsäure hat sich Friedel nicht ausgesprochen, und über sie muss natürlich eine andere Erklärung gegeben werden, wahrscheinlich die, dass die Schwefelsäure das Wasser bindet, welches der Alkohol abgeben muss, um mit der organischen Säure den Säureäther zu erzeugen.

1. *Aethyl-Alkohol* $=C^4H^{12}O^2$. Darüber und über seine Derivate liegen folgende Mittheilungen zu referiren vor:

Entfuselung des Aethyl-Alkohols. Das zu diesem Endzweck von Hager (Jahresb. für 1864 S. 219) empfohlene übermangansaure Kali ist von Potyka (Archiv der Pharmac. CLXXXVII, 33)

nicht practisch befriedigend gefunden worden, weil es zu langsam wirkt und daher nicht zu empfehlen ist. Denn als er 10 Quart fuseligen Weingeist mit $^1/_2$ Procent von dem übermangansauren Kali 4 Wochen lang unter öfterem Durchschütteln stehen gelassen und dann rectificirt hatte, war immer noch eine Spur Fuselöl darin erkennbar.

Entdeckung kleiner Mengen von Aethyl-Alkohol. Für diesen Endzweck hat Lieben (Buchn. N. Repert. XIX, 50) in einer der Sitzungen der Versammlung der Naturforscher im Jahr 1869 die Erzeugung von Jodoform (Jahresb. für 1857 S. 171) empfohlen, indem man dadurch im Wasser selbst noch 0,012 Aethyl-Alkohol nachzuweisen im Stande seyn soll. Man wirft in eine kleine Menge von der auf Alkohol zu prüfenden Flüssigkeit einige Körnchen Jod, fügt einige Tropfen Kali- oder Natronlauge hinzu, erhitzt die Mischung einige Minuten lang auf höchstens +90° und lässt darauf ruhig erkalten, wobei sich, wenn Alkohol vorhanden war, das Jodoform in den bekannten goldgelben Schüppchen ausscheidet. Auf diesem Wege hat Lieben den Alkohol auch im Harn nach dem Genuss spirituöser Getränke nachgewiesen und dadurch den Beweis geführt, dass von dem verschluckten Alkohol, wenn auch ein Theil desselben durch die Respiration zerstört werde, doch auch eine nachweisbare Menge unverändert durch den Harn wieder ausgelehrt werde.

Selbstverständlich muss von dem Harn oder einer anderen Flüssigkeit, welche hinderliche und namentlich sehr färbende Stoffe enthält, für diese Probe auf Alkohol eine angemessene Menge abdestillirt werden. — Der sogenannte

Vorlauf oder *Vorsprung* der Brantweinbrenner, oder die bei der Rectification des rohen Spiritus zu allererst übergehende Portion davon, sowie der sogenannte *Nachlauf* oder die davon zu allerletzt übergehende Portion sind von Krämer & Pinner (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin II, 401) untersucht worden. Es ist klar, dass, wenn diese Theile bei der Rectification nicht abgenommen werden, die Bestandtheile derselben in dem rectificirten Spiritus bleiben, und dass ihre Kenntniss insbesondere den Pharmaceuten interessiren muss, zumal die Absonderung im Grossen wohl niemals völlig geschieht.

Der *Vorlauf* enthält, wie vorauszusehen, vorwaltend Alkohol, und unterwirft man ihn einer fractionirten Destillation, so erhält man zunächst Essigsäure-Aldehyd, dann Alkohol und schliesslich eine äusserst stechend riechende Flüssigkeit, die sich nicht mit Wasser mischt aber darin auflöst, während in der Blase ein öliger Rückstand bleibt, der ein Salz von Essigsäure mit einer organischen Base enthält, welche letztere mit der von Oser (Jahresb. f. 1868 S. 339) gefundenen nicht identisch erscheint. Aber diese Base und die stechend riechende Flüssigkeit wurden in zu geringer Menge erhalten, um genauer erforscht zu werden.

Die Bestandtheile des Vorlaufs variiren jedoch nach dem Ursprung und der Behandlungsweise des Spiritus, und so fanden sie

in einem aus Halberstadt bezogenen Vorlauf, der wahrscheinlich von Melasse-Spiritus (Runkelrübenspiritus?) herrührte, ausser Essigsäure-Aldehyd sehr viel Acetal (Jahresb. für 1863 S. 164) und eine bei +76—78 siedende Flüssigkeit, welche eine lose Verbindung von Alkohol mit einem aldehydartigen Körper zu seyn scheint.

Aus dem *Nachlauf* wird, wenn er sich in grösserer Menge angesammelt hat, in den Fabriken noch Alkohol abdestillirt, bis bei +88 bis 89° eine ölige und mit Wasser noch mischbare Flüssigkeit folgt, nach deren Abdestillation ein milchig trübes Liquidum folgt, welches in Ruhe Wasser ausscheidet und nach Entfernung desselben das käufliche Fuselöl bildet.

In der bei +88 bis 89° siedenden Flüssigkeit ist Butyl-Alkohol nachgewiesen und das Vorkommen von Propyl-Alkohol sehr wahrscheinlich gemacht. Die Untersuchung soll übrigens noch fortgesetzt werden.

Aether sulphuricus. Zur Prüfung des *Aethers* auf einen Gehalt an Wasser empfiehlt Romei (Polyt. Centralblatt 1869 S. 766) trocknes carbolsaures Kali, wie dasselbe in weissen durchscheinenden glimmerartigen Blättchen erhalten wird, wenn man einerseits 56 Theile Kalihydrat und anderseits 94 Theile reiner farbloser Carbolsäure in Alkohol löst, beide Lösungen vermischt verdunsten lässt und das dabei auskrystallisirende Salz über Schwefelsäure im Vacuo oder unter einer Glasglocke völlig trocknen lässt.

In wasserfreiem Aether ist dieses Salz nun fast unlöslich, dagegen in wasserhaltigem Aether etwas löslich, während überschüssiges und ungelöst bleibendes Salz sich sofort rothbraun färbt, wodurch man noch $2^1/_2$ Promille Wasser in dem Aether erkennen kann.

Durch die vorhin beim Aethyl-Alkohol angegebene Prüfung auf diesen Alkohol will Lieben ferner gefunden haben, dass man den Schwefeläther weder durch oft wiederholtes Waschen mit Wasser noch durch Rectification über Natrium völlig frei von Aethyl-Alkohol herstellen könne, dass man aber die vollständige Entfernung desselben erreiche, wenn der Schwefeläther ein bis zweimal der oxydirenden Behandlung mit einer Mischung von Kalibichromat und Schwefelsäure unterworfen, dann mit Wasser einige Male gewaschen und endlich rectificirt werde.

Die Erzeugung des Jodoforms kann also auch zur Nachweisung höchst geringer Mengen von Alkohol im Schwefeläther verwandt werden.

Aethylenum. Das *ölbildende Gas* kann, wie Kekulé (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin II, 329) gezeigt hat, mit Salpetersäure eine interessante Verbindung eingehen. Dieselbe erzeugt sich allerdings, wenn man das ölbildende Gas in Salpetersäurehydrat $= \ddot{\ddot{N}}\dot{H}$ einleitet und davon absorbiren lässt, aber es wird dabei sehr viel zu anderen Körpern oxydirt, und ist es daher vortheilhafter das Gas in ein Gemisch von Sal-

petersäure und Schwefelsäure, wie man ein solches zur Bereitung der Schiesswolle anwendet, unter gehöriger Abkühlung einzuleiten. In dem Maasse wie das Gas dann absorbirt wird, sammelt sich oben auf der Mischung ein braungelb gefärbtes öliges Liquidum, welches die neue Verbindung betrifft. Man sammelt dasselbe und wäscht es mit Wasser und kohlensaurem Natron. Dann wird es mit Wasser destillirt und schliesslich mit Chlorcalcium entwässert.

Die neue Verbindung ist ein farbloses öliges Liquidum, hat 1,472 spec. Gewicht, riecht spirituös, dann stechend, greift die Augen heftig an und erregt ein unangenehmes, aber rasch vorübergehendes Kopfweh. Sie zersetzt sich beim Erhitzen mit Entwickelung rother Dämpfe, kann aber mit Wasser unverändert destillirt werden, wiewohl auch dabei immer ein grosser Theil zersetzt wird, nämlich unter Entwickelung von salpetriger Säure und Stickoxyd zu Glycolsäure, Glyoxylsäure und Oxalsäure. Bei der Analyse wurde der neue Körper nach der Formel $C^4H^8N^2O^{10}$ zusammengesetzt gefunden, so dass man ihn als eine directe Verbindung von 1 Atom Aethylen mit 2 Atomen Salpetersäure $= C^4H^8 + 2\ddot{\bar{N}}$ betrachten und, wenn er jemals als Heilmittel in Anwendung gezogen werden sollte, einfach

Aethylenum binitricum nennen könnte, aber Kekulé glaubt ihn nach den Reactionen für eine Verbindung von Glycol mit Salpetersäure und salpetriger Säure $= C^4H^8O^2 + NO^5 + NO^3$ erklären zu müssen.

Chloralum hydratum und *Hydras Chlorali* nennt Liebreich (Berliner Klinische Wochenschrift 1869 S. 325 und in der in der Literatur unter Nr. 67 aufgeführten Broschüre) das bereits 1832 von Liebig entdeckte *Chloralhydrat*, worin er ein höchst wichtig werdendes inneres Anästheticum erkannt zu haben scheint, und welches in Folge seiner mitgetheilten Erfahrungen auch schon allerwärts zu nachprüfenden Anwendungen verlangt wird, so dass ich es hier bereits als ein neues Heilmittel zu registriren habe. Dasselbe wird auch schon von Fabrikanten bereitet und in den Handel gebracht, aber anfangs so theuer, dass man es in einigen Apotheken selbst und billiger herzustellen suchte. Die Bereitung ist auch eine sehr einfache und eben gar nicht schwierige, aber sehr zeitraubende und, wiewohl dieselbe in jedem Lehrbuche der Chemie zu finden ist, so glaube ich doch das Folgende über dieses Mittel hier vorführen zu sollen.

Dieses Präparat kann wohl im äusseren Ansehen mit einem krystallisirten Salz verglichen werden, aber es ist nach der Formel $C^4H^2Gl^3O^2 + 2HO$ zusammengesetzt und somit ein Derivat von Aethyl-Alkohol, und seine Bereitung kommt nur darauf zurück, dass man aus dem Aethyl-Alkohol $= C^4H^{12}O^2$ zunächst das reine flüssige Chloral $= C^4H^2Gl^3O^2$ darstellt und dieses dann mit Wasser in das krystallisirte Hydrat verwandelt. Aus einer Vergleichung dieser Formeln ist leicht zu ersehen, dass der ganze Process darin besteht, dass man aus dem Alkohol 10 Atome Wasser-

stoff wegnimmt und sie durch 3 Aequivalente Chlor ersetzt, einfach dadurch, dass man Chlorgas auf den Aethyl-Alkohol bis zur Erzielung des Chlorals einwirken lässt. Am einfachsten könnte man wohl annehmen, dass der Alkohol dabei zunächst in Salzsäure und in Essigsäure-Aldehyd $= C^4H^8O^2$ verwandelt werde, mit welchen letzteren sich dann 6 Aequivalente Chlor der Reihe nach allemal zu 2 unter Austritt von 1 Atom Salzsäure zu $C^4H^6ClO^2$, $C^4H^4Cl^2O^2$ und schliesslich zu Chloral $= C^4H^2Cl^3O^2$ umsetzten, wie die folgende Vorstellung ausweist:

$$\left.\begin{array}{r} C^4H^{12}O^2 \\ 2Cl \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} 2HCl \\ C^4H^8O^2 \end{array}\right.$$
$$\left.\begin{array}{r} C^4H^8O^2 \\ 2Cl \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} HCl \\ C^4H^6ClO^2 \end{array}\right.$$
$$\left.\begin{array}{r} C^4H^6ClO^2 \\ 2Cl \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} HCl \\ C^4H^4Cl^2O^2 \end{array}\right.$$
$$\left.\begin{array}{r} C^4H^4Cl^2O^2 \\ 2Cl \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} HCl \\ C^4H^2Cl^3O^2, \end{array}\right.$$

inzwischen sucht Paterno (Annal. der Chemie und Pharmacie CL, 254) durch einige Versuche es wahrscheinlicher zu machen, dass hier die schon 1858 von Lieben aufgestellte Erklärung angenommen werden müsse, zufolge welcher sich der Alkohol zunächst mit 2 Aequivalenten Chlor in Salzsäure und in Aldehyd umsetze, dass aber dieser Aldehyd dann mit 2 Atomen Alkohol unter Ausscheidung von Wasser das sogenannte Acetal (Jahresb. für 1857 S. 158) erzeuge, wie folgende Uebersicht ausweist:

$$\left.\begin{array}{r} C^4H^{12}O^2 \\ 2Cl \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} 2HCl \\ C^4H^8O^2 \end{array}\right.$$
$$\left.\begin{array}{r} C^4H^8O^2 \\ 2C^4H^{12}O^2 \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} 2HO \\ C^{12}H^{28}O^4 \text{ (Acetal)}, \end{array}\right.$$

dass ferner dieser Acetal dann durch 3 aufeinander folgende Reactionen mit jedesmal 2 Aequivalenten Chlor unter Austritt von Salzsäure *ein-*, *zwei-* und *dreifach* gechlorten Acetal der Reihe nach hervorbringe:

$$\left.\begin{array}{r} C^{12}H^{28}O^4 \\ 2Cl \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} HCl \\ C^{12}H^{26}ClO^4 \end{array}\right.$$
$$\left.\begin{array}{r} C^{12}H^{26}ClO^4 \\ 2Cl \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} HCl \\ C^{12}H^{24}Cl^2O^4 \end{array}\right.$$
$$\left.\begin{array}{r} C^{12}H^{24}Cl^2O^4 \\ 2Cl \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} HCl \\ C^{12}H^{22}Cl^3O^4 \end{array}\right.$$

und dass schliesslich dieser dreifach gechlorte Acetal $= C^{12}H^{22}Cl^3O^4$ mit 2 Atomen Salzsäure in 2 Atome Wasser, 2 Atome Aethylchlorür und in 1 Atom Chloral zerfalle:

$$\left.\begin{array}{r} C^{12}H^{22}Cl^3O^4 \\ 2HCl \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} 2HO \\ 2C^4H^{10}Cl \\ C^4H^2Cl^3O^2. \end{array}\right.$$

Die Ausbeute in der Praxis, wie weiter unten vorkommen wird, spricht jedoch vielmehr für die erstere als für die letztere Erklärung. Wie dem nun auch seyn mag, so folgt doch nach beiden Theorien, 1) dass dazu eine grosse Menge von Chlorgas nöthig wird und gerade darin das erwähnte Zeitraubende in der Bereitung besteht, indem man gefunden hat, dass eine Quantität von 200 Grammen Alkohol zur völligen Umsetzung ein wenigstens 12stündiges ununterbrochenes Einleiten von Chlorgas in denselben erfordert, und 2) dass bei der Einwirkung desselben auch eine grosse Menge von Salzsäuregas erzeugt wird, welches meist wohl

weggeht, einem Theil nach aber auch nebenbei auf Aethyl-Alkohol einwirkt und damit unter Abscheidung von 2Ḣ das sehr flüchtige Aethylchlorür hervorbringt, welches dann mit dem übrigen Salzsäuregas austritt und fortgeht, entsprechend also auch die Ausbeute an Chloral vermindert.

Das Chlorgas dazu muss daher im grossen Maassstabe entwickelt werden und zwar aus einer Mischung, welche dasselbe in einem regelmässigen und nach Bedürfniss jederzeit leicht zu verstärkenden und wieder zu verlangsamenden Strom ausgibt, wie im Jahresberichte für 1846 S. 72 ausführlich angegeben worden ist, und worüber nachher noch ein Weiteres in Erinnerung gebracht wird. Das sich entwickelnde Chlorgas muss ferner zur Reinigung durch Wasser und darauf zur Entwässerung durch concentrirte Schwefelsäure oder durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Glasröhre geführt werden, bevor man es in den Alkohol einströmen lässt, der seinerseits ein möglichst wasserfreier und reiner Alkohol seyn muss. Für die Ausführung der Operation eignet sich wohl, um einer Verflüchtigung des Alkohols und seiner hier wesentlichen nächsten Producte möglichst vorzubeugen, am vortheilhaftesten eine Retorte mit zweckmässig aufwärts gerichtetem Halse, in dessen Mündung mittelst eines Korks ein Glasrohr eingeschoben worden ist, welches im Innern bis in den Bauch der Retorte reicht, aber von dem Alkohol darin noch ziemlich entfernt bleibt, und welches aussen entweder rechtwinklig hinabgebogen oder mit einem einschenklichen Glasrohr durch Caoutchouc verbunden wird, um dadurch das viele Salzsäuregas auf die Oberfläche von Wasser (nicht aber in dasselbe selbst) zu führen und davon absorbiren zu lassen. Die Retorte wählt man zweckmässig so gross, dass der eingebrachte absolute Alkohol etwa nur 1/4 höchstens 1/3 des Raums von ihrem Bauch einnimmt. Ist nun der Alkohol hineingebracht, so leitet man das gereinigte und getrocknete Chlorgas durch ein mittelst eines Korks in dem Tubus befestigtes und bis auf den Boden reichendes Glasrohr in den Alkohol ohne Unterbrechung ein, aber anfangs in einem langsamen Strom und unter Abkühlung des Alkohols, später jedoch, wenn die Flüssigkeit sich gelb zu färben anfängt, in einem allmälig rascheren Strom und unter allmäliger Erhitzung, bis schliesslich bei einer dem Siedepunkte nahen Temperatur das Chlorgas unabsorbirt durchzugehen anfängt. Die erste Verwandlung des Alkohols in den bekanntlich sehr flüchtigen Aldehyd geht nämlich sehr energisch, die des Aldehyds in das erste chlorhaltige Product schon langsamer und die weitere desselben in die folgenden Producte bis zum Chloral noch schwieriger und schliesslich nur mit Unterstützung von Wärme vor sich. Es ist nun zwar gerade nicht erforderlich, die Verwandlung vollständig zu erreichen, aber es empfiehlt sich, dieselbe so weit wie möglich zu treiben, nicht allein um mehr von dem Präparat zu erzielen, sondern auch um dasselbe leichter rein und frei von Beimischungen zu bekommen.

War die Arbeit gehörig durchgeführt worden, so hat man nun ein öliges Liquidum (Chloral) vor sich, woraus beim Erkalten mehr oder weniger von dem durch das etwa noch in dem Alkohol vorhanden gewesene und bei der Bildung von Aethylchlorür abgeschiedene Wasser erzeugten Chloralhydrat auskrystallisirt; man könnte nun wohl noch Wasser zufügen, um alles Chloral in Hydrat zu verwandeln und etwa zu viel hinzugesetztes Wasser unter einer Glasglocke über Schwefelsäure davon abdunsten lassen, will man das Chloralhydrat aber völlig rein und ohne Verlust haben, so erhitzt man das direct erhaltene ölige Liquidum eine Zeitlang gelinde, um flüchtigere fremde Körper davon zu entfernen, versetzt es nach dem Erkalten mit dem 2- bis 3fachen Volum concentrirter Schwefelsäure (welche aus dem etwa erzeugten und abgeschiedenen Chloralhydrat auch Wasser wegnimmt und dasselbe ganz oder theilweise zu Chloral zurückführt) und unterwirft die Mischung nach gehörigem Durchschütteln der Destillation bei höchstens +100°. Bei einer gewissen Temperatur scheidet sich das Chloral oben auf der Schwefelsäure flüssig ab und destillirt zwischen +94° und 100° davon ab, so dass man diese Abdestillation zweckmässig im Wasserbade vornehmen kann. Die Destillation muss aber unterbrochen werden, so bald das auf der Schwefelsäure schwimmende Chloral nur noch eine sehr geringe Menge beträgt, weil die Schwefelsäure verschiedene fremde Körper aus dem öligen Liquidum aufgelöst enthält, welche sonst daraus mit nachdestilliren und das übergegangene Chloral aufs Neue verunreinigen würden. Das abdestillirte Chloral enthält immer geringe Mengen von Schwefeläther und auch wohl noch etwas Alkohol, die wir aber zu seiner hier verlangten Verwandlung in Chloralhydrat nicht weiter abzuscheiden nöthig haben. Dagegen besitzt es wohl immer einen geringen Gehalt an freier Salzsäure, von der es einfach dadurch befreit wird, dass man es mit genau nur so vielem zarten kaustischen Kalk, wie derselbe durch Glühen von Kalkhydrat bis zur Entwässerung erhalten wird, in kleinen Portionen nach einander schüttelt, dass dadurch gerade nur die Salzsäure gebunden wird und dann rectificirt, weil überschüssiger Kalk bei der Rectification auf das Chloral sonst mit Feuererscheinung zersetzend einwirken und daraus fremde Körper hervorbringen würde. Sicherer ist es daher, die Entsäuerung in gleicher Art mit kohlensaurem Kalk auszuführen, weil dieser dieselben Dienste leistet, ohne auf das Chloral einzuwirken.

Das so hervorgebrachte flüssige, bei +94° siedende und etwa 1,5 spec. Gewicht besitzende Chloral muss nun noch in das Chloralhydrat verwandelt werden, wozu allemal 100 Theile ein wenig mehr als 12 Theile Wasser erfordern, und man setzt zweckmässig etwas weniger Wasser in kleinen Portionen rasch nach einander unter Schütteln hinzu; beide Flüssigkeiten mischen sich leicht und in wenig Augenblicken erstarrt die Mischung zu einer schönen Krystallmasse, welche das verlangte Chloralhydrat ist. Sollte zu wenig Wasser hinzugekommen seyn, so kann man den Rest des

Chlorals durch einzelne Tropfen von Wasser auch noch dazu krystallisiren lassen, und hätte man zufällig zu viel Wasser hinzugebracht, so muss man die dadurch feuchten Krystalle unter einer Glasglocke über Schwefelsäure gehörig trocken werden lassen oder durch Destillation mit Chlorcalcium entwässern. Die Verwandlung in das Hydrat muss jedoch sogleich ausgeführt werden, weil sich das flüssige Chloral bald nach seiner Herstellung in eine weisse pulverförmige Modification verwandelt, die in Wasser unlöslich ist und aus der man mit Wasser kein Chloralhydrat bereiten kann. Sollte sich jedoch zufällig einmal jene pulverförmige Modification (unlösliches Chloral) daraus erzeugt haben, so kann sie wohl in das flüssige Chloral zurückgeführt werden, wenn man sie bei +230 bis 250° für sich oder besser mit concentrirter Schwefelsäure destillirt, aber dabei hat man durch partielle anderweitige Zersetzung einen Verlust und eine Arbeit mehr.

Nach der vorhin angeführten *ersten* Theorie sollte man aus jedem Atom Alkohol auch 1 Atom Chloralhydrat, mithin zufolge einer darauf gegründeten Berechnung aus 1 Gewichtstheil des ersteren nahezu 3,6 Gewichtstheile von dem letzteren erhalten, aber von einer solchen Ausbeute bleibt man immer ziemlich und je nach der Ausführung der Operationen mehr oder weniger fern, theils weil der Alkohol wohl nie ganz verwandelt wird, theils weil dabei, wie bereits angeführt, einige verloren gehende Nebenproducte entstehen etc.

Nach der *zweiten* Theorie würde man dagegen offenbar nur aus 3 Atomen Alkohol 1 Atom Chloralhydrat (mithin aus 1 Theil Alkohol 1,2 Theile Chloralhydrat) erzielen können, wenn gar kein Verlust dabei stattfände. Da aber, wie nachher vorkommen wird, Müller & Paul 2 und Thomson 1,35 bis 1,4 Theile Chloralhydrat aus 1 Theil Alkohol (ungeachtet der unvermeidlichen Abgänge) erhalten haben, so kann diese zweite Theorie in der Praxis keine Stütze finden.

Das Chloralhydrat bildet bei seinem Entstehen aus Chloral mit Wasser ein Gewebe von farblosen durchsichtigen Nadeln, aber es löst sich leicht in Wasser und kann aus dieser Lösung, wenn man sie unter einer Glasglocke über Schwefelsäure oder im Vacuo verdunsten lässt, in grossen rhomboidalen Krystallen angeschossen erhalten werden, welche Krystallisation aber für die medicinische Anwendung nicht erforderlich wird. Die Lösung in Wasser muss völlig neutral reagiren und durch salpetersaures Silberoxyd nicht getrübt werden, wodurch sich sonst anhängende freie Salzsäure zu erkennen geben würde. Das Chloralhydrat riecht angeblich eigenthümlich und stechend ätherisch (Ref. findet den Geruch dem der Melonen täuschend ähnlich), schmeckt anfangs fettartig und hinterher sehr widrig und selbst etwas ätzend, verflüchtigt sich langsam an der Luft, kann unverändert und ohne Abgabe von Wasser destillirt werden, wobei es schmilzt, dann flüssig übergeht und wieder erstarrt. Völlig trocken kann dasselbe in gut schliessenden Gläsern unverändert aufbewahrt werden, aber in feuchtem Zustande

erleidet es langsam eine ähnliche Verwandlung wie das Chloral selbst. Bei einer Destillation mit concentrirter Schwefelsäure erhält man aus dem Chloralhydrat einen grossen Theil des flüssigen Chlorals wieder, während ein anderer Theil mit Entwickelung von Salzsäure in das leicht krystallisirbare *Chloralid* $= C^{12}H^{6}\overline{C}l^{7}O^{8}$ verwandelt wird.

Eine eben so interessante als wichtige Eigenschaft des Chloralhydrats besteht endlich darin, dass es sich beim gelinden Erwärmen mit Alkalien in Ameisensäure und in Chloroform umsetzt, z. B. mit Kali nach

$$\left.\begin{matrix} C^{4}H^{2}\overline{C}l^{3}O^{2} + 2HO \\ KO \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} KO + C^{2}H^{2}O^{3} + HO \\ C^{2}H^{2}\overline{C}l^{3} \end{matrix}\right.$$

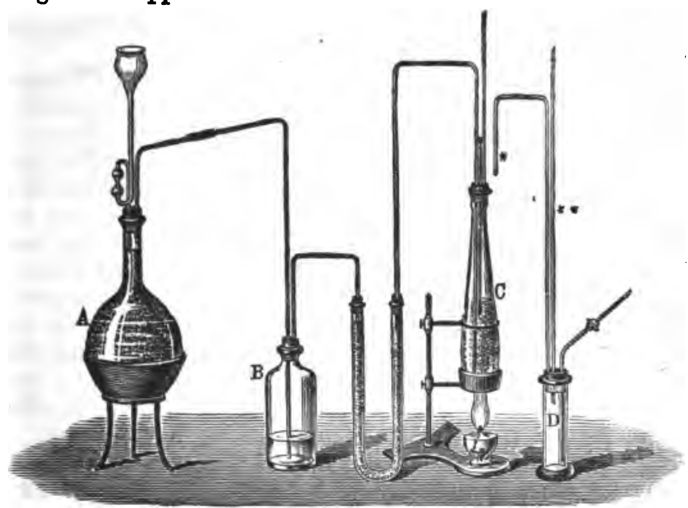
in ameisensaures Kali und in Chloroform, und sucht Liebreich mit dem so durch das Alkali im Blute aus dem Chloralhydrat austretenden Chloroform die beobachteten anästhesirenden Wirkungen des Chloralhydrats zu erklären. 0,1 Gramm war z. B. hinreichend, ein Kaninchen eben so in Schlaf zu bringen, wie durch Chloroform, wiewohl das Stadium exitationis nicht so, wie durch das letztere eintrat. Dass die aus dem Chloralhydrat neben dem Chloroform auftretende, bekanntlich höchst reizend wirkende Ameisensäure keine erheblich nachtheilige Wirkung im Organismus hervorbrachte, sucht Liebreich aus ihrer geringen Menge und langsamen Abscheidung zu erklären.

Wie nun schon oben angedeutet, so hat man die Bereitung dieses merkwürdigen und als Heilmittel viel versprechenden Chloralhydrats allerwärts in die Hand genommen, theils aus Speculation und theils aus Interesse, um die beste Operationsweise zu erforschen, und haben auch bereits schon Mehrere den eingeschlagenen Weg und die darauf erzielten Resultate mitgetheilt, welche aber noch so von einander abweichend erscheinen, dass man daraus das vortheilhafteste Verfahren noch nicht sicher auffassen kann, indem natürlich darüber nicht bloss die grösste Ausbeute an Chloralhydrat entscheidet, sondern damit auch die aufgewandte Zeit und Quantität von den ausser dem Alkohol nöthig gewesenen Materialien gehörig äquilibrirt werden müssen, aber darum haben sie doch schon den wichtigen und wünschenswerthen Erfolg gehabt, dass durch die Concurrenz der Kraufpreis für 1 Pfund von 79 bis 80 Thaler bereits auf 4 bis 5 Thaler herabgedrückt worden ist und wahrscheinlich noch weiter, gewiss aber nicht um viel mehr sinken dürfte, derselbe mithin nicht mehr als ein Hinderniss für die medicinische Anwendung angesehen werden kann.

Ich will nun über die bereits von Mehreren mitgetheilten Methoden speciell referiren:

Müller & Paul (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin II, 541; ausführlicher in der „Bunzlauer Pharmaceut. Zeitung XIV, 590“) haben ein Verfahren vorgelegt, nach welchem sie mindestens 2 Theile Chloralhydrat aus 1 Theil absolutem Alkohol erhalten zu haben angeben, und zwar direct, d. h.

ohne vorherige Isolirung des reinen flüssigen Chlorals, mittelst des hier folgenden Apparats:



Zur Entwickelung des nöthigen raschen Stroms von Chlorgas dient der oben im Kork mit einer Sicherheitsröhre versehene Kolben A von etwa 5 Liter Inhalt. Man füllt ihn bis circa 5 Centimeter unter die Mündung mit 1 bis 3 Centimeter im Durchmesser haltenden Stücken eines Braunsteins, der nicht unter 75 Proc. Superoxyd enthält. In dieser Art stellt man 2 solche Kolben her, um den einen nach seiner Erschöpfung gegen den anderen sogleich wechseln zu können. Man verwendet eine Salzsäure von 1,19 spec. Gewicht und übergiesst den Braunstein in dem zuerst anzuwendenden Kolben zunächst erst mit $^1/_2$ Pfund und, wenn die rasche Entwickelung des Chlorgases damit nachlässt, allmälig mit mehr von derselben, bis diese Säure endlich etwa 5 Centimeter unter dem Halse des Kolbens steht. Lässt auch dann die Entwickelung nach, so erwärmt man den Kolben allmälig und zuletzt höchstens auf $+50^\circ$, und wechselt diesen Kolben, wenn aus demselben in dieser Temperatur nur noch ein schwacher Chlorstrom hervorkommt, gegen den anderen mit Braunstein beschickten, nachdem man ebenfalls zunächst $^1/_2$ Pfund Salzsäure hineingegossen hat, und fährt damit fort, wie mit dem ersteren, während man den abgenommenen Kolben mit einem Netz überbindet, umkehrt und die Manganlösung und etwa noch unverbrauchte Salzsäure in ein untergesetztes Gefäss völlig daraus ablaufen lässt, um darin, nachdem dieses geschehen, den verbrauchten Braunstein in Stücken zu ersetzen und ihn nach Erschöpfung des zweiten Kolbens mit Salzsäure versehen gegen diesen wieder zu wechseln etc. Ein frisch bestellter Kolben kann 8 bis 10, ein in der erwähnten Art reconstituirter Kolben dagegen nur 6 bis 8 Stunden lang einen raschen Chlorgasstrom entwickeln, aber auch nur dann, wenn man nach

einer zweimaligen Anwendung die unverbrauchten Braunsteinstücke und den Kolben selbst durch Aus- und Abspülen mit Wasser von dem Schlamm befreit, welchen die aufgelösten Braunsteinstücke ausgeschieden haben.

(Wegen der grossen hierzu nöthigen Menge von Chlorgas und dessen mehrere Tage lang ununterbrochen fortzusetzenden Entwickelung ist die Ausscheidung desselben aus der käuflichen rohen Salzsäure gewiss am einfachsten und hier einmal allen anderen Entwickelungsmethoden vorzuziehen, aber ungleich practischer und vortheilhafter wird sie sich jedenfalls gestalten, wenn man mit ihr den im Jahresberichte für 1846 S. 74 angegebenen Einfluss von englischer Schwefelsäure verbindet. Nicht allein dass dadurch die Entwickelung des Chlorgases sehr erleichtert wird, sondern man erhält auch ohne sehr erhebliche Vermehrung der Masse doppelt so viel oder den ganzen Gehalt des Chlors in der angewandten Salzsäure, daher im Rückstande nicht Manganchlorür, sondern schwefelsaures Manganoxydul bleibt. Hierzu hat man für allemal 2 Atome Salzsäure nur 1 Atom Schwefelsäure anzuwenden. Hätte somit die vorliegende Salzsäure z. B. 1,19 spec. Gewicht und in Folge dessen einen Gehalt von 38,5 Procent an wasserfreier Salzsäure, so würde man auf 100 Theile derselben (912,26 = 2HCl : 613,23 = $1\dot{H}\dddot{S}$ wie 38,5 : 25,88) etwa 26 Theile englischer Schwefelsäure und zwar in der Weise anzuwenden haben, dass man sie nicht gleich von Vorn herein auf einmal, sondern erst dann, wenn die Entwickelung des Chlors aus der blossen Salzsäure nachlässt, in geeigneten kleineren Portionen nach einander zufügt, Ref.)

Die übrigen Theile des Apparats sind mit diesem Chlorentwickelungskolben durch so hoch aufsteigenden Röhren verbunden, dass dadurch ein Zurücktreten des Alkohols ganz verhindert wird, und überhaupt so gewählt und vereinigt, dass Waschflaschen, Abkühler und damit zugleich auch der durch sie bedingte Druck im Apparate als eben so unnützig wie nachtheilig beseitigt erscheinen, indem z. B. durch den Druck die viele sich erzeugende Salzsäure nicht ungehindert weggehen könnte und sie daher mit dem Alkohol in Aethylchlorür und Wasser zerfallen würde (was gänzlich zu verhindern doch wohl unter keinerlei Umständen möglich seyn dürfte).

Der Chlorstrom aus dem Kolben macht daher einen um 60 Centimeter aufsteigenden Weg, geht dann auf den Boden der leeren und etwa 1 Liter grossen Sammelflasche B, aus dieser durch das U-förmige, circa 35 Centimeter hohe und 3 Centimeter weite und zur Entwässerung des Gases mit Chlorcalcium zweckmässig gefüllte Rohr und dann aus diesem durch eine so hoch aufsteigende Röhre, dass diese etwa 15 Centimeter weiter hinaufreicht, wie die Biegung des Sicherheitsrohrs im Chlorentwickelungskolben, bis auf dem Boden des Kolbens C, welcher 250 Grammen von dem zu verwandelnden absoluten Alkohol enthält. Dieser Kolben ist, wie die Figur zeigt, schlank keulenförmig, damit das Chlorgas

einen langen Weg durch den Alkohol machen muss, um möglich vollkommen von demselben absorbirt zu werden. Derselbe hat einen Rauminhalt von 750 Cub. Centimeter und ist oben mit einem Kork verschlossen, durch welchen nicht blos das Gas-Zuleitungsrohr, sondern auch ein Thermometer und ein gerades Steigerohr luftdicht eingeschoben worden sind, welches letztere etwa 10 Centimeter über dem Kork abgeschnitten und mit einem Gummischlauch versehen worden ist, mittelst dem man nach Erforderniss das obere abgeschnittene etwa 50 Centimeter lange oder die zweischenkliche in die Vorlage D führende Glasröhre damit in Verbindung bringen kann. Diese Vorlage ist mittelst des sie verschliessenden Korks ausserdem noch mit 2 Röhren versehen, einer 2 Meter *langen* und geraden, welche die weggehende Salzsäure etc. in einen Schornstein oder anderen Abzugsraum abführt, und einer *kurzen* etwa 15 Centimeter von der Vorlage hervorragenden, seitlich etwas abgebogenen und in der Mitte mit einem Hahn abschliessbaren, um dadurch die abziehenden Gase jederzeit auffangen und untersuchen zu können.

Der Kolben endlich ist so angebracht, dass man jederzeit zum erforderlichen Abkühlen ein Wasserbad oder zum Erwärmen ein Sandbad unterschieben und beide nach Bedürfniss wechseln kann, wodurch ein guter Erfolg der Operation sehr wesentlich bedingt wird.

Die in den Kolben gebrachten 250 Grammen absoluten Alkohol erfordern zu ihrer zweckmässigen Verwandlung einen 70stündigen lebhaften Strom von Chlorgas, und erklären es Müller und Paul für einen Irrthum, wenn dazu in Lehrbüchern ein 10- bis 12stündiges Einleiten des Chlorgases als genügend angegeben wird. Man theilt daher die Operation in 6 Tage ein und leitet an jedem derselben $11^2/_3$ Stunden lang einen ununterbrochenen raschen Strom von Chlorgas in den Alkohol. Gleich vom Beginn der Einwirkung des Chlorgases erhitzt sich der Alkohol so stark, dass man ihn bald mit dem untergeschobenen Wasserbade abkühlen muss, zweckmässig auf +30°, bis nach etwa 4 Stunden die Abkühlung nicht mehr nöthig wird, indem von da an die Temperatur von selbst sinkt, bis sie bei +25° stationär bleibt; aber wenn hierauf nach etwa 1 oder 2 Stunden der Alkohol eine gelbe Farbe annimmt, so ist der Zeitpunkt gekommen, wo man denselben durch das Sandbad erwärmen muss, womit man am ersten Tage allmälig bis zu +60° steigt. An den folgenden Tagen beginnt man die Operation allemal mit der Temperatur, welche der Alkohol am Schluss des vorhergehenden Tags hatte, und steigert sie an jedem derselben allmälig in folgender Art:

am zweiten Tage von +60° bis zu + 65°
„ dritten „ „ +65° „ „ + 70°
„ vierten „ „ +70° „ „ + 80°
„ fünften „ „ +80° „ „ + 90°
„ sechsten „ „ +90° „ „ +100°,

und erhöht man die Temperatur an jedem Tage allemal dann,

wenn man den Alkohol sich durch überschüssiges Chlor gelb färben sieht, um etwas, bis schliesslich zu den angegebenen Grenzen. Wenn dann am fünften Tage die Temperatur auf +85° gestiegen ist, wird das 50 Centimeter lange und mit dem Gummischlauch angebundene Ende des Steigerohrs am Kolben mit dem Alkohol abgenommen und durch das zweischenklige Gasrohr ersetzt, um durch dieses die abziehenden Gase bis auf den Boden in die Vorlage D zu führen. Sobald dann etwas Flüssigkeit aus dem Kolben C in diese Vorlage übergegangen und dieselbe die Mündung des bis auf den Boden reichenden Gasrohrs abschliesst, so ist die Communication zwischen der äusseren Luft und dem Raume über der Flüssigkeit in dem Kolben aufgehoben. Durch die Absorption des Chlors entsteht in dem Kolben ein luftverdünnter Raum. Unterbricht man nun den Chlorstrom, was ja immer geschieht, wenn man den Chlorentwickelungskolben erneuert, so strömt Luft durch den Apparat, welche die Flüssigkeit in dem Kolben im Wallen erhält und dieselbe entfärbt, wenn sie gelb gefärbt war. Verhindert man aber das Einströmen der Luft, indem man das Gasleitungsrohr zuhält, so drückt die Luft durch das Steigerohr in der Vorlage D auf den Inhalt derselben und treibt diesen in die Höhe. Müller & Paul benutzten diesen Luftdruck, um die in die Vorlage übergegangene Flüssigkeit in den Kolben C wieder zurückzuführen, und öffnet man in dem Moment, wo der Inhalt der Vorlage noch nicht vollständig in den Kolben zurückgestiegen und die Communication mit der äusseren Luft noch nicht völlig wieder hergestellt ist, plötzlich das Zuleitungsrohr, so strömt die Luft mit Vehemenz durch den Apparat, wobei die Flüssigkeit in dem Kolben hoch aufschäumt, die Temperatur derselben plötzlich um 25 bis 30° steigt und sofort entfärbt wird, wenn sie es bis dahin noch nicht war. Die Flüssigkeit ist dann wasserhell und dünnflüssiger, wie vorher. Daher ereignet es sich auch, dass, wenn man das Wechseln des Chlorgas-Entwickelungskolbens rasch ausführt und die Entwickelung des Chlorgases aus dem neuen Kolben, wie gewöhnlich noch nicht rasch erfolgt, Luft durch den Sicherheitstrichter im Entwickelungskolben eindringt, dann durch den Apparat strömt und die Flüssigkeit im Kolben C zum Aufwallen bringt. Diese Erscheinung hat ihren Grund in dem luftverdünnten Raum oberhalb der Flüssigkeit im Kolben C, aber auch in der Bindung des Wassers, welches mit der Luft eingeführt und von dem Chloral im Kolben begierig aufgenommen wird. Diese Erscheinung beweist aber auch, dass die Substitution glatt verläuft und dass sich keine oder nur sehr wenig Nebenproducte erzeugen; denn wäre dieses der Fall, so hätten in erster Reihe aus Alkohol durch die erzeugte Salzsäure sowohl Aethylchlorür als auch Wasser entstehen müssen, in Folge welcher die oben beschriebene Reaction nicht so heftig seyn könnte, wie sie es wirklich ist. Das Einströmen der Luft geschieht oft so heftig, dass sie nicht Zeit zu haben scheint, ihre Feuchtigkeit an das Chlorcalcium abzugeben. Dasselbe zeigte sich nämlich in dem U-förmigen Rohr selbst nach

mehreren Operationen im Ansehen noch völlig trocken, gleichwie auch in der davor angebrachten Sammelflasche B kaum eine Spur von Feuchtigkeit zu bemerken war. Demnach erscheint auch das Chlorcalciumrohr ganz überflüssig, und liessen Müller & Paul dasselbe bei ihren bis dahin ausgeführten Operationen nur in dem Apparate figuriren, weil es einmal darin angebracht war, so dass man es also bei einem neu zu construirenden Apparate auch weglassen kann.

Schon des Morgens am vierten Tage des Einleitens von Chlorgas bemerkt man gewöhnlich im Halse des Kolbens C in der Nähe des Korks mittelst einer Loupe vereinzelte Krystallchen von Chloralhydrat, am fünften Tage des Morgens bereits deutliche, an der Wandung durch die Flüssigkeit bis auf den Boden des Kolbens sich erstreckende Krystallstreifen, und am Morgen des sechsten Tages findet man die ganze Masse krystallinisch. Diese wird nun durch Erhitzen geschmolzen und noch den ganzen Tag hindurch unter allmäligem Erhitzen bis schliesslich auf +100° in der angeführten Art mit Chlorgas behandelt, worauf man sie des Morgens am siebenten Tage zu einer weissen, festen und durch etwas mechanisch eingeschlossenes Chlor etwas gelblichen Masse erstarrt findet.

Müller & Paul nehmen an, dass selbst nach der 6tägigen Behandlung der Substitutionsprocess noch nicht als völlig beendet anzusehen sey, indem während der letzten beiden Tage immer noch eine gewisse Substitution stattfand, wiewohl der grösste Theil des zugeleiteten Chlorgases durch die geschmolzene Masse unverändert durchging. Der sechste Tag der Bearbeitung mit dem Chlorgas wird daher dem bis dahin erzeugten Chloralhydrat wohl keinen wesentlichen Zuschuss mehr gewährt haben, aber es lag in dem Plane der Verff., einerseits den Alkohol möglichst vollständig und direct in Chloralhydrat zu verwandeln und anderseits aus demselben zugleich auch mittelst des durchstreichenden Chlorgases alle Nebenproducte und die erzeugte Salzsäure so wegzuführen, um dasselbe sogleich rein vor sich zu haben. Dieses Ziel war am Schluss des sechsten Tages auch so vortrefflich erreicht, dass sich das Chloralhydrat, welches am siebenten Tage erstarrte und nur durch etwas Chlor gelblich gefunden wurde, schon völlig richtig beschaffen und chemisch rein herausstellte, wenn sie es nur noch auf die folgende Weise behandelten:

Es wurde mit dem Kolben im Wasserbade unter Umständen, bei denen kein Wasserdampf zu dem Chloralhydrat gelangen konnte, bis zum völligen Schmelzen erhitzt, dann in einen anderen trocknen Kolben fliessen und darin wieder erstarren gelassen. Nachdem es darauf in diesem Kolben auf dieselbe Weise nochmals geschmolzen war, wurde es durch den Tubus in eine reine und trockne Retorte gegossen, aus dieser destillirt und dabei gleich in dem dazu bestimmten Standgefässe aufgefangen, worin es dann bald krystallinisch erstarrte. Bei dieser Destillation ging es rein und so vollständig über, dass nur die letzten Tropfen sich schwärz-

lich färbten und daher zurückgelassen wurden. Will man es in schönen Krystallen erhalten, so muss man das destillirte Chloralhydrat bis zur völligen Dünnflüssigkeit schmelzen, nun in einem trocknen Krystallisationsgefäss an einem trocknen und warmen Ort ruhig stellen und, wenn eine reichliche und schöne Krystallisation darin entstanden ist, den noch flüssigen Theil abgiessen etc.

Das destillirte oder auch nachher noch regelmässig krystallisirte Chloralhydrat ist bei richtiger Ausführung der beschriebenen Operationen völlig farblos, gibt mit Wasser eine krystallklare, absolut neutrale und sich mit salpetersaurem Silberoxyd nicht trübende Lösung.

In Folge einer nicht sorgfältigen Ausführung der Operationen kann das Chloralhydrat entweder etwas freie Salzsäure oder etwas Wasser enthalten, welches letztere die Krystallisation sehr erschwert, während die erstere eine saure Reaction und Trübung durch salpetersaures Silberoxyd bewirkt. Wäre solches der Fall, so kann man es auch leicht reinigen, von der Salzsäure durch Destillation mit so vieler scharf getrockneter Kreide, dass sie die Säure wenigstens völlig bindet, und von dem Wasser durch Destillation mit völlig entwässertem Chlorcalcium.

Thomson (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin II, 597) hat die vorherige Bereitung des reinen flüssigen Chlorals und dessen Verwandlung mit Wasser in Chloralhydrat ebenfalls als zu zeitraubend und zu wenig ergiebig befunden, und das letztere daher unter seiner Leitung in dem Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen auf folgende Weise direct und auch mit ganz gutem Erfolge darstellen lassen.

Der absolute Alkohol wurde in einen Kolben mit aufsteigendem Kühlrohr gebracht und getrocknetes Chlorgas hineingeleitet, anfangs unter Abkühlung und nachher mit allmälig gesteigerter Erhitzung, bis die Flüssigkeit das Chlorgas nicht mehr absorbirte und durch einen Ueberschuss von demselben eine gelbe Farbe bekommen hatte, wozu der Alkohol sein 4- bis 5faches Gewicht an Chlor verbrauchte. Das erzielte gelbe Liquidum wurde dann, nach Entfernung des aufsteigenden Kühlrohrs und Wegnahme des Chlorzuleitungapparats, in dem Kolben noch eine Zeitlang gekocht, um die darin vorhandene Salzsäure grösstentheils auszutreiben, hierauf durch kohlensauren Kalk völlig neutralisirt, mit etwas Chlorcalcium versetzt, einer fractionirten Rectification unterworfen und dabei als Chloralhydrat erst aufgefangen, was von +110 bis +115° überging. Der bis zu +110° übergegangene flüchtigere Theil wurde nochmals rectificirt, wobei zuletzt von +110° an noch etwas Chloralhydrat erhalten wurde. Beide Portionen wurden vereinigt und zur Entfernung des anhängenden Wassers nochmals über Chlorcalcium destillirt.

Auf diese Weise wurden aus allemal 100 Theilen Alkohol 135 bis 140 Theile eines Chloralhydrats von folgenden Eigenschaften erhalten: Es schmelz leicht beim Erhitzen, siedete und destillirte dann bei +115° unter 755 M. M. Druck völlig unverändert. Nach

dem Schmelzen begann es bei etwa +35° krystallinisch zu erstarren, wobei die Temperatur rasch und von selbst auf +40°,2 stieg und dieselbe dann auf diesem Grade verharrte, bis die ganze Masse krystallisirt erstarrt war, in Folge dessen der Erstarrungspunkt des Chloralhydrats zu +40°,2 angenommen werden muss. In dem Maasse, wie das Chloralhydrat ungebundenes Wasser enthält, zeigt es einen niedrigeren Erstarrungspunkt; daher erstarrte ein bei +114° destillirendes und daher nur wenig Wasser enthaltendes Chloralhydrat nach dem Schmelzen bei +38°, und ein bei +112° destillirendes Chloralhydrat bei +34°. Auch dieses Präparat gab, wenn man es nach dem Schmelzen langsam erstarren liess und vor Beendigung einen gewissen noch flüssigen Theil abgoss, ganz reines Chloralhydrat in zolllangen Nadeln.

Die geringere Ausbeute hat hier offenbar darin seinen Grund, dass der Alkohol nicht so weit gehend mit Chlor bearbeitet wurde, wie Müller & Paul den Process trieben, und dass auch in Folge der Operationsweise ein grösserer Theil des Alkohols durch erzeugte Salzsäure in Aethylchlorür und Wasser übergehen musste.

Kohlmann (Leipziger Apothekerzeitung IV, 43) hat die Darstellung des Chloralhydrats in der Meinung auszuführen versucht, dass man die Bereitung desselben wohl nicht so ohne Weiteres den Fabriken überlassen dürfe, und zwar in der Art, dass er zunächst das reine flüssige Chloral zu erzielen suchte, um dieses dann mit Wasser in Chloralhydrat zu verwandeln. Nach dem, was ich im Eingange dieses Artikels nach früheren Angaben von Liebig etc. im Allgemeinen vorausgeschickt habe, kann ich hier kürzer fassen, was Kohlmann über die Regeln für die Operation und über den Erfolg in seinem Laboratorium erfahren hat und mittheilt.

Zunächst erklärt er es für sehr wesentlich, so viel wie möglichst alles Wasser auszuschliessen und demnach sowohl möglichst wasserfreien Alkohol anzuwenden als auch auf diesen reines und entwässertes Chlorgas einwirken zu lassen. Er lässt daher das durch Braunstein aus Salzsäure sich entwickelnde Chlorgas durch 2 mit Röhren in Verbindung gesetzte Flaschen strömen, wovon die erste zur Reinigung von Salzsäure etc. zweckmässig mit Wasser, und die zweite zur Entwässerung angemessen mit Schwefelsäure gefüllt worden ist. Diese zweite Flasche ist wiederum mit einer dritten *leeren* Flasche verbunden, welche den Zweck hat, die Alkoholflüssigkeit aufzunehmen und dadurch dem Verlorengehen zu entziehen, wenn sie einmal in Folge zu schwacher Chlorentwickelung zurücksteigen sollte, wobei sie sonst ohnfehlbar zu der Schwefelsäure gelangen würde, während man sie aus der leeren Flasche immer wieder in die für sie bestimmte Retorte zurückgiessen kann. Diese dritte leere Flasche setzt Kohlmann ferner mit einer geeigneten Retorte, welche den zur Verwandlung bestimmten Alkohol enthält, durch eine zweischenkliche Gasröhre auf die Weise in Verbindung, dass der im Tubus der Retorte befestigte Schenkel der Röhre durch den Alkohol hindurch bis auf

den Boden hinabreicht, und dass der Hals der Retorte eine zweckmässig aufwärts gerichtete Stellung bekommt. Die Mündung dieses Retortenhalses endlich ist wiederum durch zweischenkliche Glasröhren mit 2 Flaschen hinter einander verbunden, deren letzte Wasser enthält, welches das viele weggehende Salzsäuregas aufzunehmen bestimmt ist, während die erste leer ist und die flüssige Salzsäure aus der zweiten Flasche aufnehmen soll, wenn dieselbe einmal zurücksteigen sollte, wobei sie sonst zu der Alkoholflüssigkeit in der Retorte gelangen und diese unbrauchbar machen würde. Diesen Apparat hat Kohlmann auch in Holzschnitt vorgestellt, aber er ist auch nach dieser Beschreibung verständlich genug.

Ist nun alles so vorgerichtet, so beginnt man die Entwickelung des Chlorgases und dessen Einwirkung auf den Alkohol, anfangs unter Abkühlung und nachher, wie schon oft erwähnt, unter Erwärmung, und hat es Kohlmann zweckmässig gefunden, die Erhitzung schliesslich bis zum Sieden zu treiben und dabei das Einleiten des Chlorgases so lange fortzusetzen, bis die durch überschüssig absorbirtes Chlor stattfindende gelbe Färbung in der Siedhitze nicht mehr verschwindet. Dabei hat Kohlmann die Bemerkung gemacht, dass die Einwirkung des Chlors auf den Alhohol im Dunklen nur sehr langsam erfolgt (zweckmässig operirt man daher in Tageslicht und setzt am folgenden Tage fort, was am vorhergehenden noch nicht erreicht wurde).

Uebrigens hatte Kohlmann auf diese Weise 1166 Grammen absoluten Alkohol in 2 solcher Apparate vertheilt gleichzeitig behandelt, das Einleiten des Chlors ununterbrochen bei Tage und bei Nacht fortgesetzt und erst am dritten Tage vollendet. Dazu waren für beide Apparate 17½ Pfund Braunstein und 40 Pfund roher Salzsäure verbraucht worden, und die rohe Chloralflüssigkeit betrug dann aus beiden Retorten zusammen 1580 Grammen.

Zur Reinigung von allen vielleicht noch unvollendeten und sonstigen Nebenproducten wurde das rohe flüssige Product zuerst mit der doppelten Volummenge concentrirter Schwefelsäure gehörig durchgeschüttelt und davon wieder abdestillirt, darauf mit der gleichen Menge concentrirter Schwefelsäure durchgeschüttelt, wieder davon abdestillirt und schliesslich über Chlorcalcium rectificirt. Dadurch waren die 1580 Grammen auf 200 Grammen eines reinen flüssigen Chlorals $= C^4H^2Cl^3O^2$ reducirt, die nun durch geeignete Vereinigung mit der richtigen Menge von Wasser in das verlangte Chloralhydrat $= C^4H^2Cl^3O^2 + 2HO$ verwandelt wurden, von dem somit etwa 224 Grammen erhalten seyn werden. Dieser Erfolg erscheint daher nur sehr mittelmässig.

A. Emele, Apotheker in der Königlichen Schloss-Apotheke zu Berlin, hat sich unmittelbar nach den Mittheilungen der medicinischen Erfahrungen von Liebreich ununterbrochen mit der Bereitung des Chloralhydrats im grossen Maassstabe beschäftigt und seine bis dahin gemachten Erfahrungen darüber ganz uneigennützig in einer besonderen Broschüre mit dem Titel: „Die Dar-

stellung des Chloralhydrats von Alphons Emele" bis in alle Einzelheiten eingehend beschrieben. Die Broschüre ist in seinem Selbstverlage erschienen und daher nur bei ihm selbst für wenig Geld zu haben, aber Allen besonders zu empfehlen, welche die Bereitung unternehmen wollen, weil es alle die kleinen Handgriffe erörtert, welche ein erfolgreiches Resultat bedingen, und bei deren nicht gehöriger Beachtung der Zweck weniger vortheilhaft und auch ganz schlecht erreicht wird. Ich kann daher hier ganz einfach darauf hinweisen und hebe daraus nur noch als von Emele verlangte Regeln hervor, dass das Chloralhydrat nur völlig trocken und als eine feste pulverisirbare Krystallmasse dispensirt werden muss, und dass man zum Dispensiren weder eiserne noch silberne Geräthschaften, sondern nur solche von Platin oder von Horn anwenden darf.

Streit & Franz (Journ. für pract. Chem. CVIII, 61) haben die Bemerkung gemacht, dass, wenn Sonnenstrahlen auf den Kolben fallen, worin das Chlor auf den Alkohol einwirkt, mit Feuererscheinung und auch wohl mit schwachem Knalle verbundene Detonationen auftreten, welche zwar nicht gefahrvoll zu seyn scheinen, die aber doch durch Absperrung der directen Sonnenstrahlen vermieden werden müssen, indem dadurch die Alkoholflüssigkeit ganz verdorben wird und unter Abscheidung eines schwarzen Pulvers (Kohle?) rothgefärbte und widrig riechende Producte von noch unbekannter Natur um so reichlicher erzeugt werden, je länger die Sonnenstrahlen einwirken.

Zum Verordnen empfiehlt endlich Liebreich die folgenden Receptformeln für verschiedene Zwecke:

R. Chlorali hydrati Grmm. 2,5
Aquae destillat.
Mucil. Gummi arab. ana Grmm. 15.
M. D. S. Auf einmal zu nehmen (als ein gewöhnliches Hypnoticum).

R. Hydratis Chlorali Grmm. 4
Syrupi Aurant. cort.
Aquae destill. ana Grmm. 15.
M. D. S. Abends ein Esslöffel voll zu nehmen (als ein gewöhnliches Hypnoticum).

R. Chlorali hydrati Grmm. 4,5 (—8!)
Syrup. Aurant. cort.
Aquae destill. ana Grmm. 15.
M. D. S. Auf einmal zu nehmen (bei Delirium Potatorum).

R. Hydratis Chlorali Grmm. 2
Aquae destill. Grmm. 150
Syrup. Aurant. cort.
Mucil. Gummi arab. ana Grmm. 15.
M. D. S. Stündlich 1 Esslöffel voll zu nehmen (als Sedativum).

R. Hydratis Chlorali Grmm. 5
Aquae destill. Grmm. 10.
D. S. Einen Theelöffel voll in einem Glase Wein, Bier oder Limonade zu nehmen (als Hypnoticum).

R. Hydratis Chlorali Grmm. 5
solve in
Aquae destillatae q. s.
ut mensura tota liquoris aequet Centimetra cubica decem.
D. S. 1—4 C. C. subcutan als Hypnoticum oder als Nachhülfe zu injiciren.

Diese Formeln sind der in der Literatur S. 5 unter Nr. 67 aufgeführten Broschüre entnommen.

Inzwischen dispensirt Follet in Paris, wie Hager (Pharmac. Centralhalle X, 402) mittheilt, einen

Syrupus Chlorali hydrati als Specialität, welcher 5 Procent und daher ein *Esslöffel* voll davon 1 Gramm Chloralhydrat enthält, und welcher den Zweck verfolgt, den widrigen Geschmack dieses neuen Arzneimittels zu verbessern, um williger eingenommen werden zu können. Hager hält es jedoch für zweckmässiger, einen solchen Syrup nach folgender Formel zu bereiten:

R. Chlorali hydrati Ps. 10.
In cucurbitam vitream immissis affunde
Syrupi Sacchari Ps. 85
Spirit. Vini rectificatiss. Ps. 5.
Digerendo leni calore solutio efficiatur, tum in lagena vitrea, quae capsula vitrea superimposita occludatur, servetur,

welcher somit doppelt so stark seyn und in 1 *Theelöffel* voll 0,5 Grammen Chloralhydrat enthalten würde.

Hager ist der Ansicht, dass ein nur 5 Procent Chloralhydrat enthaltender Syrup nicht viel besser schmecken würde, wie sein 10procentiger. Will man ihn nicht vorräthig halten, sondern ex tempore bereiten, so lässt man die zur Conservirung dienenden 5 Proc. Alkohol weg und ersetzt sie durch 5 Proc. Syrupus simplex.

Als bestes und bequemstes Geschmacks-Corrigens für das Chloralhydrat erklärt Hager allerdings das Chloroform, so dass man den obigen 10procentigen Syrup auf 8 bis 10 Grammen mit 1 Tropfen Chloroform versetzen, oder einfacher 10 Theile des Chloralhydrats direct mit 90 Theilen Syrupus chloroformatus (eine durch Schütteln von 1 Theil Chloroform und 4 Theilen Spiritus rectificatus mit 43 Theilen Syrupus Sacchari bereitete Mischung) in Chloralhydratsyrup verwandeln könnte, aber da der Genuss und selbst das Riechen des Chloroforms bereits bei einigen jungen Männern eine Leidenschaft hervorgerufen habe, so hält Hager dafür, dass der Arzt jedesmal selbst das Corrigens anordne und z. B. den Syrupus Chlorali hydrati mit der 2- bis 5fachen Menge Syrupus chloroformatus verdünnen lasse.

Schliesslich sey bemerkt dass, wenn auch der anfängliche Preis des Chloralhydrats durch die sofortige allgemeine Concurrenz von 80 Thaler bereits auf 4 Thaler pro Pfund gefallen ist und wohl noch weiter sinken könnte, wonach also die *ersten* Lieferanten damit gute Geschäfte gemacht haben, die Darstellung desselben darum doch wohl ein ansehnlicher Industriezweig bleiben dürfte, namentlich wenn man das angeblich nachtheiliger wirkende Opium oder Morphin in den meisten Fällen damit ersetzen könnte, was die Folgezeit noch sicherer ausweisen muss.

Bromalum hydratum $= C^4H^2Br^3O^2 + 4HO$. Es war wohl vorauszusehen, dass man auch das dem Chloralhydrat chemisch analoge und schon 1832 von Löwig dargestellte *Bromalhydrat* auf seine hypnotischen und anästhesirenden Wirkungen im lebenden Organismus prüfen werde, zumal schon lange bekannt war, dass sich dasselbe durch Alkalien, ganz analog dem Chloralhydrat, in ameisensaures Salz und in *Bromoform* $= C^2H^2Br^3$ umsetzt und dass das letztere dem Chloroform ganz ähnliche, aber langsamer erfolgende narkotische Wirkungen besitzt. Steinauer (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin II, 645) theilt nämlich in der Kürze einige der mit dieser Annahme wohl übereinstimmenden Erfolge mit, welche Liebreich bei Versuchen an Kaninchen beobachtet hat. Derselbe hatte diesen Thieren eine Quantität von 0,06 bis 0,17 Grammen Bromalhydrat unter die Haut eingespritzt und beobachtete dann, dass hierdurch nach einem ziemlich langen Reizstadium eine sehr ausgesprochene Anästhesie, aber keine sehr deutliche Hypnose eintrat. Weitere derartige Versuche müssen daher lehren, ob das Bromalhydrat neben dem Chloralhydrat wirklich ein nützliches Heilmittel ist und unter dieselben aufgenommen werden muss.

Das Bromalhydrat erzeugt sich aus dem Aethylalkohol durch Brom unter ganz analogen Reactionen, wie das Chloralhydrat durch Chlor, ist aber viel einfacher und bequemer daraus zu erzielen, weil das Brom dazu schon frei vorliegt, flüssig ist und energischer wie Chlor auf den Weingeist einwirkt. Nach Löwig soll man 3 bis 4 Theile Brom zu kleinen Portionen nach einander in 1 Theil absoluten Alkohol unter starker Abkühlung desselben mit Eis tropfen, die Mischung 12 Tage lang ruhig stehen lassen, dann 3/4 davon abdestilliren, um verschiedene Nebenproducte (Bromäthyl, Bromwasserstoff, Essigäther etc.) davon auszutreiben, das rückständige 1/4 mit etwas Wasser mischen und der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei das Bromalhydrat dann innerhalb 12 Tagen in Krystalle anschiesst. Inzwischen hat Steinauer auf diese Weise eine geringe Ausbeute erhalten und es vortheilhafter gefunden, einen Strom von Kohlensäuregas durch flüssiges Brom streichen zu lassen und das daraus hervortretende gasförmige Gemisch von Kohlensäure und Bromdampf in den Alkohol einzuführen etc.

Das Bromalhydrat unterscheidet sich chemisch durch den doppelt so grossen Gehalt an Krystallwasser. Es bildet daher grosse

und in der Form dem Kupfervitriol ähnliche Krystalle, welche schon durch die Wärme der Hand schmelzen, sich leicht in Wasser lösen und daraus beim Verdunsten wieder anschiessen. Concentrirte Schwefelsäure nimmt daraus die 4 Atome Krystallwasser weg und scheidet dabei das reine *Bromal* $= C^4H^2Gl^3O^2$ in Gestalt eines farblosen, sehr reizend riechenden, scharf und brennend schmeckenden, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslichen Liquidums ab, welches etwas über +100° überdestillirt und mit Wasser wieder in das krystallisirte Hydrat übergeht. Alkalien bilden mit dem Hydrat, wie schon angeführt, ameisensaures Salz und Bromoform unter Abscheidung von Wasser.

Vinum. Im Jahresberichte für 1858 S. 180 habe ich eine Angabe von Pasteur mitgetheilt, zufolge welcher bei der Weingährung aus dem Zucker auch Bernsteinsäure und Glycerin erzeugt würden und dass daher beide Körper im Bier und im *Wein* enthalten seyn müssten. Was nun das Glycerin im Wein anbetrifft, so will Wittstein (Vierteljahresschrift XVIII, 133) es keineswegs in Abrede stellen, dass es darin vorkommen und auch aus Traubenzucker bei der Gährung hervorgehen könne, inzwischen glaubt er, dass das im Weine etwa gefundene Glycerin wenigstens theilweise auch noch eine andere Quelle haben könne. Er hält es nämlich für gar nicht unwahrscheinlich, dass bei dem Zerquetschen der Weinbeeren zur Gewinnung des Mosts auch die Kerne mehr oder weniger verletzt würden, dass in Folge dessen etwas von dem fetten Oel derselben in den Most gelange und dass dieses Oel nun bei der Wochen dauernden Gährung eine Verseifung erfahre und das dabei resultirende Glycerin in dem fertigen Wein verbleibe.

Scheelisiren des Weins nennt Koll in Rom eine von ihm erfundene Veredelung des Weins, welche darin besteht, dass man demselben 1 bis 3 Procent Glycerin zusetzt. Dieses Glycerin ist bekanntlich von Scheele entdeckt und daher die Bezeichnung der Verbesserung mit demselben. Das Glycerin soll dazu aber völlig rein angewandt werden, und Koll betrachtet diesen den Wein im Geschmack etc. ausserordentlich verbessernden Zusatz um so mehr ohne allen Nachtheil, da Pasteur und Andere einen kleinen Gehalt an Glycerin in jedem völlig unversetzten Weine nachgewiesen hätten (Wagner's Jahresbericht der chemischen Technologie für 1868 S. 522).

Die Prüfung des *Rothweins* auf eine künstliche Färbung mittelst Braunstein, wie sie im vorigen Jahresberichte S. 348 nach Facen angegeben wurde, ist von Wittstein (Vierteljahresschrift XVIII, 241) einer Prüfung bei mehreren anerkannt echten Weinen unterworfen und für diese allerdings richtig, aber darum noch nicht zur Erkennung einer künstlichen Färbung anwendbar befunden worden. Denn als Wittstein einen weissen Wein mit den schwarzrothen Blumen von Althaea rosea, welche sehr gewöhnlich zum Färben des Weins benutzt werden, bis zur tiefen Purpurfarbe ma-

cerirt hatte, wurde dieser Wein durch den Braunstein ebenfalls und zwar schon im Verlaufe einer Stunde hellgelb.

2. *Methylalkohol* $= C^2H^8O^2$. Ueber das diesem Alkohol als interessantestes Derivat angehörige

Chloroformum $= C^2H^2Cl^3$ liegen wiederum folgende Erfahrungen und Angaben vor. Zunächst hat Hager (Pharmac. Centralhalle X, 225) seine Beobachtungen fortgesetzt und weitere an die früheren von ihm (Jahresb. für 1868 S. 358) sich anschliessende Mittheilungen gemacht, welche theils verschiedene der im vorigen Jahresberichte nach anderen Chemikern vorgelegten Resultate bestätigen und theils manches Neue darbieten, aber in diesem schwierigen Gegenstande doch noch viele Tagesfragen unerledigt lassen. Als Resultate seiner Erfahrungen stellt er nämlich folgende auf:

1. Das Chloroform des Handels enthält ausser dem Chloroform selbst noch andere chlorhaltige Körper.

Diesen Satz beweist Hager durch die gleichen Resultate, welche er bei der fractionirten Rectification von 2 Sorten des Handels bekam (ob sich daher alle Sorten des Handels dabei ebenso verhalten, müssen wir dahin gestellt seyn lassen).

Nachdem sie von Alkohol und Wasser befreit waren, fingen sie bei +60 bis 61° an zu sieden und ihr Siedepunkt stieg am Ende auf +63°. Der davon unter +62 bis +63° übergehende Theil begann bei einer neuen Destillation wiederum bei +61° zu sieden und seinen Siedepunkt am Ende auf +63 bis 64° zu erhöhen. Durch wiederholte fractionirte Rectification bekam er jedoch schliesslich ein Chloroform, dessen Siedepunkt von Anfang bis zu Ende nur um 1° schwankte.

Als Hager dann das Chloroform bei der Destillation zu 3 Portionen nach einander auffing, zeigten alle 3 Portionen ein etwas verschiedenes spec. Gewicht bei +17°,5 (die *erste* Fraction nämlich 1,495 bis 1,497; die *zweite* 1,498 und die *dritte* 1,498 bis 1,50) und einen geringen Gehalt an freiem Chlor oder Salzsäure auf die Weise, dass sich Chlorsilber abschied, wenn sie mit Ammoniakliquor geschüttelt, dieser Liquor wieder abgeschieden und nach dem Uebersättigen durch Salpetersäure mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt wurde; die stärkste Reaction gab dabei die dritte, eine schwächere die zweite und die schwächste die erste Fraction. Eben so fand er in allen 3 Fractionen auch Spuren von Ameisensäure (die grösste in der dritten) auf die Weise, dass er das Chloroform mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron schüttelte, diese Lösung wieder abschied, mit salpetersaurem Silberoxyd versetzte, damit einmal aufkochte und dann mit Schwefelsäure übersättigte, wobei reducirtes Silber abgeschieden wurde, am meisten noch bei der dritten Fraction.

Da nun diese beiden Reactionen auf Chlor oder Salzsäure und auf Ameisensäure bei jedem und selbst bei einem Chloroform stattfanden, welches nach dem Siedepunkte = +62° und nach dem spec. Gewichte =1,498 bei +17°,5 als rein angesehen werden

sollte, so entstand natürlich die Frage: gehören sie dem reinen Chloroform an oder rühren sie von fremden, demselben beigemengten chlorhaltigen Körpern her?

In Folge des Umstandes, dass sie auch unter gleichen Umständen nicht gleich stark auftraten, könnte man wohl das Letztere vermuthen. Analysen der Fractionen gaben darüber keinen Aufschluss. Ebenso zeigten sich beide Reactionen bei dem Chloroform, nachdem dasselbe mit Ammoniakliquor und mit verdünnter Kalilauge behandelt worden war. Endlich zeigten sich alle Fractionen gegen Natrium bei gewöhnlicher Temperatur völlig indifferent.

Hieraus schliesst Hager nun, dass sich der Nachweis der Identität des reinen Chloroforms in der pharmaceutischen Praxis bis jetzt nur auf die Bestimmung des spec. Gewichts und des Siedepunkts beschränken könne.

2. Chloroform wird durch den Einfluss des Lichts allein nicht zersetzt.

Diesen Schluss stützt Hager auf das Verhalten eines Chloroforms von 1,498 spec. Gewicht bei +17°,5 (also frei von Alkohol), wenn es in Glasröhren gefüllt, darin nach dem Austreiben der Luft mit Chloroformdampf durch Erhitzen der Röhren luftdicht eingeschmolzen und nun dem Einfluss des directen Sonnenlichts 8 Tage lang (von Morgens 10 bis Nachmittags 6 Uhr) ausgesetzt wurde. In 2 Röhren zeigte es sich dann noch ganz unverändert, in einer dritten Röhre hatte es einen sehr schwachen Nebengeruch angenommen, ohne sauer geworden zu seyn (rührte dies nicht von einem geringen Rest nicht ausgetriebener Luft her? Ref.).

Hierdurch haben wir neue Beweise für denselben Schluss, welchen, wie ich im vorigen Jahresberichte referirte, auch schon andere Forscher aufstellen, und wäre es dabei nur wünschenswerth gewesen, wenn Hager den Einfluss des Lichts noch weit länger fortgesetzt hätte.

3. Chloroform wird unter dem gleichzeitigen Einfluss des Lichts und der Sonne rasch, bei gebrochenem Lichte langsam zersetzt.

Alle oben erwähnten Fractionen von dem Alkohol-freien Chloroform zeigten sich, wenn sie in halbgefüllten Gefässen dem Einfluss der Sonne ausgesetzt wurden, schon nach 1 Tage zersetzt und machte diese Zersetzung dann auch im gebrochenen Lichte noch weitere Fortschritte, und als Producte der Zersetzung hat Hager durch Versuche ermittelt: *Chlorwasserstoff*, *Chlorkohlenoxyd*, *Ameisensäure*, *Oxalsäure* in Spuren und in einigen Fällen auch freies *Chlor*. Durch Schütteln mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron, Auswaschen mit Wasser etc. konnte Hager die 8 zur Erzielung dieses Resultats verwandten und mehr oder weniger zersetzten Chloroformproben völlig wieder auf ihre ursprüngliche gute Beschaffenheit zurückführen.

Auch dieses Resultat stimmt sehr gut mit den Erfahrungen von Anderen überein, wenn wir für die Beurtheilung die angegebenen Versuche zu Grunde legen, aber nicht völlig in der Art, wie Hager den Artikel abgefasst hat, indem er sich darin selbst widersprechen würde, wofern nicht ein Druckfehler obwaltet. Denn wenn Hager in diesem dritten Resultat sagt: „unter dem gleichzeitigen Einfluss des Lichtes und der Sonne", so hätte sich bei den zu diesem Resultat angestellten Versuchen das Chloroform eben so verhalten müssen, wie bei denen zu dem zweiten Resultat. Nun aber können wir es nach den im vorigen Jahresberichte mitgetheilten mehrseitigen Erfahrungen doch wohl als eine ausgemachte Thatsache ansehen, dass das Licht nur eine mitwirkende Kraft ist, welche nur den oxydirenden Einfluss von Sauerstoff (rein oder in Gestalt von atm. Luft) befördert, und dass nur durch diesen Sauerstoff die Veränderung des Chloroforms eingeleitet und fortgesetzt wird. Da nun Hager bei diesen Versuchen das Chloroform in halbgefüllten Gläsern, mithin in Berührung mit der Sauerstoff enthaltenden Luft dem Einfluss des Lichts aussetzte, so konnten seine Resultate mit denen Anderer auch nur übereinstimmen. Sollte Hager daher in seinem aufgestellten dritten Resultat nicht haben sagen wollen: unter dem gleichzeitigen Einfluss von Licht und (anstatt Sonne) Luft? Inzwischen hat Hager auch in seinen früheren Mittheilungen der materiellen Betheiligung des Sauerstoffs dabei als Conditio sine qua non nicht erwähnt, wie wenn er derselben keine Bedeutung beilegt. Aber, dürfen wir hier fragen, wie könnte das von ihm selbst als Verwandlungsproduct gefundene sauerstoffhaltige Chlorkohlenoxyd aus dem sauerstofffreien Chloroform hervorgehen, wenn nicht Sauerstoff dabei thätig wäre?

Als neu erscheint die Beobachtung von Hager, dass unter den Verwandlungsproducten von Chloroform auch Ameisensäure und Oxalsäure auftreten, aber freies Chlor *nicht immer* dabei erscheint, welches letztere wir nach den im vorigen Jahresberichte mitgetheilten Erfahrungen immer gerade als das erste Signal der angefangenen Zersetzung des Chloroforms aufzufassen wohl völlig berechtigt waren.

4. Chloroform zersetzt sich unter Lufteinfluss auch im Dunklen, wiewohl später und langsam.

Dieses Resultat steht dagegen in völliger Harmonie mit den im vorigen Jahresberichte mitgetheilten Erfahrungen, und dabei gedenkt Hager auch ganz richtig der Luft.

5. Ein Gehalt von 0,75 bis 1 Procent Alkohol genügt als Conservationsmittel des Chloroforms auf Jahr und Tag, besonders im gebrochenen Sonnenlichte.

Dieses Resultat kommt ebenfalls mit den im vorigen Jahresberichte angegebenen Erfahrungen von Maisch, Rump etc. überein und bestätigt dieselben also aufs Neue. Hager findet es daher zweckmässig und für die therapeutische Verwendung ohne Belang, wenn man ein Chloroform, welches bei $+15^\circ$ ein spec. Gewicht

von 1,497 bis 1,499 besitzt, mit $1/2$ und ein specifisch schwereres Chloroform mit 1 Procent wasserfreiem Alkohol versetzen würde.

6. Das Chloroform kann sich in einem Zersetzungsstadium befinden, in welchem es nicht sauer reagirt.

Diese Beobachtung ist nach Hager bei dem Chloroform für die therapeutische Anwendung vor allen anderen ernstlich zu würdigen. Das genannte Zersetzungsstadium kann also nicht durch Lackmus ermittelt oder erkannt werden, dagegen a) durch den Geruch, den man einen leisen Stich nennen könnte, der aber nur mit Sicherheit von dem aufgefasst wird, welcher sich durch häufiges Beriechen mit dem Geruch des reinen Chloroforms völlig vertraut gemacht hat, und auch von einem solchen nur dann, wenn das Chloroform kalt ist, weil der Geruch des Chloroforms bei einer Temperatur von +15 bis 20° den des neugebildeten Körpers bis zur Nichterkennung verdeckt, und b) auf die Weise, dass man einen Probircylinder mit verdünntem Ammoniakliquor ausschwenkt, die Mündung des geöffneten Gefässes mit dem Chloroform zweckmässig an den Rand des Cylinders hält und den Dampf von demselben in diesen einfliessen lässt, oder dass man einige Tropfen des Chloroforms in den mit Ammoniakliquor ausgeschwenkten Cylinder fallen lässt, indem sich dann in beiden Fällen ein den Cylinder allmälig erfüllender Dampf von Salmiak erzeugt. — (Wenn hier aber wirklich Salmiak erzeugt wird, so muss ohne Widerrede entweder Salzsäure oder freies Chlor darin bereits aufgetreten seyn, am wahrscheinlichsten das letztere, welches in geringer Menge ja so versteckt vorkommen kann, dass man es durch den Geruch nicht erkennt, wohl aber durch die im vorigen Jahresberichte S. 375 nach Biltz und Rump besprochene vortreffliche Probe mit Jodkalium, und sehe ich darin richtig, so hat Hager durch den Salmiakdampf nur eine neue Probe auf das Chlor angegeben, welche jene mit Jodkalium aber gewiss nicht übertrifft. Diese Prüfung mit Jodkalium scheint Hager nicht bekannt zu seyn, wenigstens hat er sie nicht erwähnt, Ref.)

Schliesslich hat Hager noch die Bemerkung gemacht, dass ein Chloroform, welches durch Schwefelsäure in bekannter Weise gereinigt worden ist, nach längerer Aufbewahrung die Eigenschaft wieder bekommt, concentrirte Schwefelsäure schwach zu färben. Diese Beobachtung hat Hager jedoch nur bei 2 Chloroformproben, aber nicht bei anderen gemacht, wodurch er die Ansicht der Droguisten zu erklären sucht, nach welcher ein Schwefelsäure nicht färbendes Chloroform selten anzutreffen seyn soll.

Nach Emmerling & Lengyel (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin II, 547) verwandelt sich das Chloroform durch den oxydirenden Einfluss der Chromsäure nach

$$\left.\begin{matrix} C^2H^2Cl^3 \\ O^3 \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} Cl \\ HO \\ C^2Cl^2O^2 \end{matrix}\right.$$

unter Entwickelung von Chlorgas und Bildung von Wasser in Chlorkohlenoxyd $= C^2Cl^2O^2$ und erfolgt diese Umsetzung nach

jener Gleichung gerade auf und ohne Abscheidung von freiem Sauerstoff, wenn man 5 Theile Kalibichromat in 40 Theilen concentrirter Schwefelsäure auflöst, 2 Theile Chloroform zufügt und auf einem Wasserbade erwärmt. Unter anderen Umständen und anderen Verhältnissen der 3 Reagentien kann auch freier Sauerstoff als secundäres Product dabei auftreten.

Hiernach dürfte man sich wohl nicht in der Annahme irren, dass das Chloroform durch den Sauerstoff der Luft auch nur auf diese, aber nicht auf die im vorigen Jahresberichte S. 354 angeführte, Weise oxydirt werde, indem darin eine einfache Erklärung der Erfahrungen (Jahresb. für 1868 S. 362 und 368) vorliegt, wie man schon beim ersten Beginn der Zersetzung freies Chlor nachweisen und darauf auch freie Salzsäure und Chlorkohlenoxyd durch den Geruch etc. erkennen kann, weil mit dem Chlor auch 1 Atom Wasser auftritt, welches nur die Hälfte des Chlorkohlenoxyds in Kohlensäure und Salzsäure umzusetzen vermag, da jedes Atom desselben zur völligen Umsetzung nach

$$\left.\begin{matrix}C^2Cl^2O^2\\2HO\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}2CO^2\\2HCl\end{matrix}\right.$$

2 Atome Wasser erfordert. Wenn dann das neben dem Chlorkohlenoxyd und Wasser im weiteren Verlauf der Oxydation immer mehr frei werdende Chlor wieder verschwindet, so könnte dasselbe auf Chloroform einwirken und damit nach

$$\left.\begin{matrix}C^2H^2Cl^3\\2Cl\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}HCl\\C^2Cl^4\end{matrix}\right.$$

Salzsäure und Kohlensuperchlorid $= C^2Cl^4$ erzeugen, welches letztere man ja ebenfalls im zersetzten Chloroform erkannt haben will, während sich die Salzsäure der ersteren zugesellt.

Baudrimont (Journ. de Pharm. et de Ch. 4. Ser. IX, 410) hat das Verhalten des Chloroforms gegen die Fehling'sche alkalische Kupferlösung geprüft und gefunden, dass es (namentlich beim Erwärmen) nach

$$\left.\begin{matrix}C^2H^2Cl^3\\5KO\\4CuO\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}3KCl\\HO\\2\dot{K}\ddot{C}\\2Cu^2O\end{matrix}\right.$$

Kupferoxydul daraus abscheidet, selbst noch deutlich, wenn man 100 Cub. Cent. Wasser mit 1 bis 2 Tropfen Chloroform schüttelt, jene Flüssigkeit zusetzt und erwärmt. Dieselbe Wirkung, wie Chloroform, haben auch *Bromoform*, *Jodoform*, *Chloral* etc., aber schwächer und erst beim Erhitzen.

Die bekannte Eigenschaft des Chloroforms, auf festes Kalihydrat nicht lösend zu wirken wendet Blachez (N. Jahrbuch der Pharmac. XXXII, 93) zur Entdeckung von Alkohol (in welchem sich das Kalihydrat löst) in demselben auf die Weise an, dass er das Chloroform mit einem Stückchen von festem Kalihydrat eine kurze Zeitlang unter öfterem Schütteln in Berührung bringt, dann das Chloroform klar abgiesst, das durch den Alkohol hineingekommene Kali mit Wasser schüttelnd auszieht und dem abgeschie-

denen Wasser eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd zusetzt, woraus das Kali nun Kupferoxydhydrat abscheidet. Auch glaubt er, dass man das durch den Alkohol etwa aufgelöste Kali auch schon durch seine Reaction auf schwach geröthetes Lackmuspapier in dem Chloroform werde nachweisen können. Vogel schüttelt das durch den Alkohol etwa kalihaltig gewordene Chloroform mit ein wenig Pyrogallussäure, die sich bekanntlich dadurch braun färbt. Ob diese Prüfung zweckmässiger und sicherer ist, wie die im vorigen Jahresbericht S. 369 angeführte mit Kalibichromat, lasse ich dahin gestellt seyn.

3. *Amyl-Alkohol.* Ueber die Gewinnung des Amylalkohols aus Kornfuselöl und über das Verhalten dieses Alkohols beim destillirenden Behandeln mit Chlorkalk hat Kemper (Archiv der Pharmac. CXXXIX, 20) verschiedene Versuche angestellt und deren Resultate mitgetheilt. Das Kornfuselöl enthielt ziemlich viel Aethylalkohol, aber Butylalkohol und Propylalkohol konnte er darin nicht sicher erkennen.

Nachdem er gefunden hatte, dass die empfohlene Behandlung mit einer Lösung von Kochsalz zur Entfernung des Aethylalkohols bei dem rohen Fuselöl und bei dem davon über +100° abdestillirenden Antheilen eben so wenig Nutzen hat wie sie bei den unter 100° davon übergehenden Antheilen treffliche Dienste leisten kann, gewinnt er jetzt den Amylalkohol aus dem rohen Fuselöl auf folgende Weise: dasselbe wird zunächst zur Zerstörung vorhandener Säureäther mit Kalihydrat gekocht, gewaschen und der Rectification unterworfen, bis der Siedepunkt +100° überstiegen hat. Das nun rückständige Liquidum wird mit kohlensaurem Kali entwässert und in einem geräumigen Kolben mit Kühlgeräthschaft über einer einfachen Spirituslampe so erhitzt, dass in 12 Stunden etwa 200 Grammen übergehen, und dann, wenn die Hauptmenge erst bei +130° übergeht, die Weingeistflamme so regulirt, dass in 12 Stunden etwa 50 Grammen abdestilliren. Auf diese Weise erzielte Kemper die grösste Ausbeute von einem Amylalkohol (1/3 bis 1/2 des rohen Oels), der einen Siedepunkt von +131 bis 132° und bei +17° ein spec. Gewicht von 0,8131 besass.

Nun aber hatten durch destillirendes Behandeln des Amylalkohols mit Chlorkalk *einerseits* Schlagdenhauffen (Jahresb. für 1857 S. 171) *Chloroform* und Gerhard (Jahresb. für 1862 S. 188) neben *Chloroform* auch noch *Butyrylchlorür* etc. erhalten, während *anderseits* Schacht (Jahresb. für 1868 S. 372) gefunden zu haben angibt, dass der Amylalkohol nur einem geringeren Theil nach, nicht von dem eigentlichen Chlorkalk, sondern von dem darin vorkommenden freien Kalk angegriffen und in, demnach chlorfreie Körper verwandelt werde, welche er nicht specieller erforschte, die aber, gleichwie der nicht veränderte Amylalkohol, wegen ihres Siedepunkts etc. in ein regelrecht bereitetes Chloroform übergehen könnten, wenn man dazu einen Amylalkohol enthaltenden Aethylalkohol angewandt habe.

Die Aufklärung dieser Widersprüche hatte offenbar ein besonders grosses Interesse für die Bereitung eines vorwurffreien Chloroforms, und zur Beseitigung derselben hat nun Kemper 2 Destillationsversuche (den *einen* mit 7½ Pfund Chlorkalk mit 23 Procent activem Chlor, 6½ Pfund Wasser und 150 Grammen Amylalkohol nach 36stündigem Stehen, und den *anderen* mit 7½ Pfund desselben Chlorkalks, 2 Pfund Wasser und 150 Grammen Amylalkohol nach 40stündigem Stehen) ausgeführt, die Producte aber nur bis zu dem Grade untersucht, als es ihm zur Entscheidung der Frage in Bezug auf das Chloroform genügend erschien. Das allgemeine Resultat besteht darin, dass der Amylalkohol dabei wohl theilweise und um so mehr unverändert bleibt, je mehr Wasser angewandt wird, dass er aber durch den Chlorkalk in mehrere wirklich chlorhaltige Körper verwandelt wird, deren Natur Kemper nicht weiter als in Rücksicht auf ihren Siedepunkt, spec. Gewicht und qualitativ auf den Gehalt an Chlor untersuchte. Ob sich Chloroform darunter befindet, ist demnach nicht speciell ermittelt worden, und kommt es damit vor, so scheinen Kemper's Resultate denen von Gerhard sehr zu entsprechen. Das erzielte Gemenge bei beiden Versuchen begann bei +60° zu sieden, und der Siedepunkt stieg dann allmälig höher bis bei den ersteren Versuch z. B. auf 135°. — Zur Herstellung eines völlig vorwurffreien Chloroforms darf daher offenbar nur ein von Amylalkohol freier Aethylalkohol angewandt werden. —

4. *Capryl-Alkohol* (Octyl-Alkohol) $= C^{16}H^{36}O^{2}$. Diesen bekanntlich von Bouis (Jahresb. f. 1854 S. 58 und f. 1855 S. 133) aus der Ricinölsäure durch Destillation derselben mit Kalihydrat hervorgebrachten, durch Städeler (Jahresb. f. 1861 S. 196) problematisch gemachten, aber von Dachauer und Schorlemmer (Annal. der Chem. und Pharm. CXLVII, 222) reclamirten Alkohol hat Silva (S. 126 dieses Berichts) auch aus dem fetten Oel der Samenkerne von Curcas purgans unter Umständen erhalten, welche es wahrscheinlich erscheinen lassen, dass er darin in Gestalt von Capryloxyd mit einer fetten Säure (Caprylsäure?) verbunden als ein Capryläther vorkommt.

Clermont (Bullet. de la Soc. chim. XII, 96 und 212) hat von dem so aus dem fetten Oel der sogenannten Pulgueranüsse erzielten Caprylalkohol verschiedene Derivate dargestellt, namentlich 1) das *Caprylen* (Octylen) $= C^{16}H^{32}$ und aus diesem wiederum mit Monochloressigsäure $= HO + C^{4}H^{4}ClO^{3}$ das *monochloressigsaure Capryloxyd* $= C^{16}H^{34}O + C^{4}H^{4}ClO^{3}$. 2) Durch Behandeln mit zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure sowohl *Caprylsäure-Aldehyd* (Städeler's Methyl-Oenanthol) $= C^{16}H^{32}O^{2}$, als auch *Caprylsäure* $= C^{16}H^{30}O^{3}$.

Zincke hat ferner, wie schon S. 85 dieses Berichts mitgetheilt wurde, in dem Heracleum Sphondylium einen nach der Formel $C^{16}H^{36}O^{2}$ zusammengesetzten Alkohol gefunden, den er bis auf weitere Feststellung des Caprylalkohols als eine isomerische

Modification davon betrachtet und daher als einen secundären Octylalkohol bezeichnet.

5. *Thymyl-Alkohol* (Thymol, Thymussäure) $= C^{20}H^{28}O^{2}$. Dieser bekanntlich in dem Thymianöl und den Früchten von Ptychotis Ajowaen (vrgl. S. 86 dieses Berichts) vorkommende und mit dem Cumylalkohol isomerische Alkohol scheint wirklich die ihm nach dem vorigen Jahresberichte S. 389 beigelegte und zu einer Specialität angewandte medicinische Bedeutung als ein dem Phenylalkohol in mehreren Beziehungen vorzuziehendes Desinficiens zu besitzen, worüber das Weitere, was Plaquet (Bullet. gén. de Thérapeut. 15. Juin S. 494) nach seinen therapeutischen Versuchen berichtet, nicht hierher gehört. Was Bouilhon (Pharmac. Journ. and Transact. 2. Ser. X, 399) in chemischer Beziehung darüber angibt, ist aus den vorhergehenden Jahresberichten bekannt.

6. *Phenyl-Alkohol* (Carbolsäure, Phenol etc.). Im Jahresberichte für 1867 S. 334 und 1868 S. 376 ist angeführt worden, wie der Handel diesen einatomigen Alkohol, welcher in neuester Zeit eine so ausgedehnte therapeutische Anwendung gefunden hat, wie kaum eine andere Arzneisubstanz (Jahresbericht für 1868 S. 376), in 3 verschiedenen Sorten oder ungleichen Reinheitszuständen darbietet. Nach Grenser (N. Jahrbuch der Pharmac. XXXII, 41) liefert die Firma Calvert et C. in Bradford bei Manchester sogar 5 Sorten zu verschiedenen Preisen, und er gibt darüber das Folgende an: Nr. 1 ist die feinste und nur zum innerlichen Gebrauch bestimmte Sorte, von der 1 Pfund zu 2$^{1}/_{3}$ Thaler abgegeben wird. Sie ist vollkommen weiss, krystallisirt, trocken, nur schwach im Geruch und scheint daher den chemisch reinen Phenylalkohol zu betreffen. Nr. 2 ist die feinste zum äusserlichen Gebrauch bestimmte Sorte, von der das Pfund für 1$^{1}/_{3}$ Thaler verkauft wird. Sie erscheint krystallinisch, etwas feucht und riecht etwas empyreumatisch. Nr. 3 ist die gewöhnlich zu äusserlichen Zwecken sehr ausgedehnt verwandte Sorte, namentlich auch zu dem Emplastrum Plumbi und Laccae antisepticum, für welche beiden Pflaster weiter unten die Vorschriften mitgetheilt werden sollen. Dieselbe ist zwar krystallinisch, aber ziemlich feucht und stark empyreumatisch riechend. Nr. 4 betrifft die geringste Qualität in krystallinischer Form und wird besonders zur Desinficirung von Ställen etc. verwandt. N. 5 endlich ist nur flüssig und stellt ein farbloses, stark nach Kreosot riechendes Liquidum vor, welches mit 20 Theilen Wasser vermischt zum Eingiessen in Aborte, Pissoirs, zum Vertilgen von Unkraut auf Höfen etc. noch hinreichende desinficirende Kraft besitzt, und auch auf Schiffen häufige Anwendung findet.

Ausserdem liefert die Firma Calvert noch 2 zu Desinficirungen bestimmte Präparate von dem Phenylalkohol, nämlich

a. *Calvert's carbolic acid Soap*, eine hellbraune, schwach und nicht unangenehm riechende Seife von guter Consistenz, und zwar mit Garantie, dass sie nicht direct mit Steinkohlentheer verfertigt worden sey. Dient zum Waschen der Kleidungsstücke von Perso-

nen mit ansteckenden Krankheiten, zur Desinfection der Hände von Aerzten und Krankenwärtern, zur Vermeidung von Insectenstichen etc. Diese Seife soll auch falsch im Handel vorkommen.

b. Ein weissgraues, amorphes, angenehm riechendes, in der Veterinär-Praxis, bei der Rinderpest etc. angewandtes Pulver.

Diesen Formen von dem Phenylalkohol selbst hat sich ferner zum medicinischen Gebrauch auch die *Phenyloxydschwefelsäure* $=(C^{12}H^{10}O+SO^{3})+\dot{H}\dddot{S}$ unter dem Namen

Sulfocarbolsäure für sich und in Gestalt von einigen Salzen hinzugesellt, und findet man in der „Pharmaceutischen Presse für 1869 S. 19" die folgenden Bereitungsweisen dafür angegeben:

Man vermischt 2 Volumen (richtiger 1 Atom = 118 Gewichtstheile) reinen Phenylalkohol mit 1 Volum (richtiger 2 Atomen = 123 Gewichtstheile $\dot{H}\dddot{S}$) rauchender Schwefelsäure, erhitzt die Mischung 5 bis 10 Minuten lang auf +140° und lässt erkalten. Sie enthält nun die Sulfocarbolsäure (nicht auch mehr oder weniger von der Phenylendisulfonsäure — Jahresb. für 1867 S. 339 — ?). Man verdünnt sie mit der 6- bis 8fachen Menge Wasser, sättigt mit kohlensaurem Baryt, filtrirt, fällt sehr sorgfältig den Baryt mit Schwefelsäure aus und verdunstet die wieder filtrirte Flüssigkeit im Vacuum zum Krystallisiren.

Die so erhaltene freie Sulfocarbolsäure bildet zierliche nadelförmige Krystalle (nach Laurent nur ein syrupdickes Liquidum). Will man die Salze bereiten, welche sämmtlich leichtlöslich sind, so braucht man diese Säure nicht erst in der angeführten Weise rein darzustellen, sondern man sättigt die erhitzte, dann erkaltete und mit Wasser verdünnte Mischung von Phenylalkohol und Schwefelsäure mit kaustischem Natron, Ammoniakliquor, kohlensaurem Baryt, kohlensaurer Magnesia, Zinkoxyd, Silberoxyd etc. völlig, filtrirt wenn nöthig, und verdunstet zum Krystallisiren. Das

Natron sulfocarbolicum $=(C^{6}H^{10}O+\dddot{S})+\dot{N}a\dddot{S}$ bildet farblose rhombische Prismen, die man auf Papier an der Luft trocknen lässt, um sie völlig von der anhängenden braunen Mutterlauge zu befreien.

Ammonium sulfocarbolicum $=(C^{6}H^{10}O+\dddot{S})+\dot{N}H^{4}\dddot{S}$ tritt in farblosen schuppenförmigen Krystallen auf.

Baryta sulfocarbolica $=(C^{6}H^{10}O+\dddot{S})+\dot{B}a\dddot{S}$ betrifft halbkugelförmige Gruppen von mikroscopischen Nadeln.

Magnesia sulfocarbolica $=(C^{6}H^{10}O+\dddot{S})+\dot{M}g\dddot{S}$ erscheint in nadelförmigen Krystallen.

Zincum sulfocarbolicum $=(C^{6}H^{10}O+\dddot{S})+\dot{Z}n\dddot{S}$ bildet glänzende sechseckige Platten.

Argentum sulfocarbolicum $=(C^{6}H^{10}O+\dddot{S})+\dot{A}g\dddot{S}$ liefert nur eine undeutliche Krystallmasse.

Dass der Phenylalkohol auch in dem Buchentheer-Kreosot vorkommt, werde ich weiter unten im Artikel „Kreosotum" mittheilen.

7. *Kresyl-Alkohol* $= C^{14}H^{16}O^2$. Dieser von Fairlie (Jahresb. für 1854 S. 188; für 1859 S. 166 und für 1860 S. 194) entdeckte einatomige Alkohol, welchen die moderne Chemie unter die einatomigen Phenole stellt und

Kresol nennt, ist von Rad (Buchn. N. Repert. XVIII, 537) selbst dargestellt, beschrieben, analysirt und auf einige seiner Derivate studirt worden, woraus ich hier wegen seines häufigen Vorkommens in dem vorhergehenden Phenylalkohol und in den weiter unten folgenden Kreosot zur Erkennung das Folgende hervorheben zu müssen glaube, wobei ich daran erinnere, dass man ihn wegen der Aehnlichkeit der Namen nicht mit dem Hauptbestandtheil des Kreosots, den *Kreosol* $= C^{16}H^{20}O^4$ nicht verwechseln möge.

Zur Gewinnung wurde käufliches Steinkohlentheer-Kreosot (Phenylalkohol oder Carbolsäure) der Destillation unterworfen und dabei der zwischen +190° bis 220° davon übergehende Theil aufgesammelt. Dieser Theil wurde dann in verdünnter Natronlauge aufgelöst, die sich dabei abscheidenden flüssigen Kohlenwasserstoffe sorgfältig abgenommen, die Lösung dann mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt, das sich dadurch ausscheidende braune Oel so oft wiederholt in Natronlauge aufgelöst, von dabei zurückbleibenden flüssigen Kohlenwasserstoffen befreit und mit Schwefelsäure ausgefällt, bis bei dem Auflösen in der Natronlauge nichts mehr von jenen Kohlenwasserstoffen ungelöst blieb. Das so gereinigte Oel wurde gewaschen, in einer Retorte mit durchstreichendem Strom von Kohlensäuregas erhitzt, bis sich im Halse derselben kein Wasserbeschlag mehr zeigte, dann in einer anderen völlig trocknen Retorte der fractionirten Rectification unterworfen. Zuerst ging zwischen +186° bis 198° wie es scheint Phenol über, von da bis +210° ein Oel, welches den Kresylalkohol enthielt, und nun wurde die Destillation unterbrochen. Das so zwischen +198 und 210° erhaltene Destillat wurde wiederholt fractionirend destillirt und dabei schliesslich zwei Fractionen erzielt, wovon die eine bei +198 und die andere bei +203° siedete, und wovon die erstere der reine Kresylalkohol war, welcher folgende Eigenschaften besass:

Er war eine farblose, sehr lichtbrechende, nach Steinkohlentheer riechende Flüssigkeit, die bei +23° ein spec. Gewicht von 1,033 hatte, constant bei +198° siedete, und bei wiederholten Destillationen in Verkehr mit der Luft jedesmal einen geringen braunen, durch Zersetzung entstandenen theerartigen Rückstand lieferte. Dass er sich in Natronlauge leicht löst, folgt aus der Bereitung von selbst. Wie er sich gegen Ammoniakliquor verhält, worin ihn Williamson (Jahresb. für 1854 S. 188) ganz unlöslich, aber Duclos (das. für 1859 S. 167) ungefähr eben so schwer löslich fand, wie den Phenylalkohol, der sich bekanntlich kaum darin löst, hat Rad nicht geprüft oder nicht angegeben. Wasser löst den Kresylalkohol nur wenig, aber mit Alkohol und Aether lässt er sich nach allen Verhältnissen mischen. Durch Natrium verwandelt er sich unter Entwickelung von Wasserstoff in eine dunkel-

braune zähe Masse. Die Lösung desselben in Wasser wird durch Eisenchlorid schön blau und allmälig ins Schwärzliche übergehend gefärbt, während seine Lösung in Alkohol dadurch eine grüne Färbung bekommt. Ein mit der Lösung des Kresylalkohols und dann mit Salzsäure befeuchteter Span von Fichtenholz wird beim Trocknen blau. Concentrirte Schwefelsäure bildet damit allmälig eine syrupdicke und schön rothe Flüssigkeit, welche Kresylschwefelsäure enthält. Er absorbirt viel Chlorgas und bildet damit unter reichlicher Entwickelung von Salzsäuregas ein rothes und später gelbes Liquidum. Endlich so hat Rad damit dargestellt, beschrieben und analysirt ein

a) *Trichlorkresol* $=C^{14}H^{10}Gl^{3}O^{2}$ in schwefelgelben und leichten Krystallblättchen, und ein

b) *Kresylchlorür* $=C^{14}H^{12}+HGl$ oder $C^{14}H^{14}Gl$ als eine farblose und angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, die sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löst.

6. Olea volatilia. Flüchtige Oele.

a. Olea aetherea. Aetherische Oele.

Oleum Cochleariae aethereum. Mit dem *Löffelkrautöl* hat Hofmann (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin II, 105) eine neue wissenschaftliche Erforschung begonnen, und daraus schon einige erzielte Resultate mitgetheilt. Dass es von dem Senföl $=C^{6}H^{10}S+GyS$ sehr wesentlich verschieden ist, hatte man schon lange (Jahresb. für 1858 S. 63) durch sein geringeres spec. Gewicht etc. erkannt, und erscheint diese Verschiedenheit wiederum auch durch Hofmann's Angaben bereits schon festgestellt. Das Oel siedet bei +159 bis 160°, während Senföl bekanntlich einen Siedepunkt von +148° besitzt. Das spec. Gewicht nach Geiseler =0,942 ist von Hofmann noch nicht nachgeprüft worden. Dagegen hat er es analysirt und nach der Formel $C^{10}H^{18}NS^{2}$ zusammengesetzt gefunden, welche daher so wesentlich von der von Geiseler $=C^{6}H^{10}SO$ abweicht, dass diese letztere nicht mehr als richtig angesehen werden kann. Gibt man der Formel von Hofmann eine dem Senföl analoge Gestalt, so erhält man $C^{8}H^{18}S+GyS$, woraus hervorgeht, dass es eine ganz analoge Zusammensetzung wie Senföl hat, aber *Butyl* anstatt Allyl enthält. Hofmann vergleicht beide Oele mit folgenden modernen Formeln:

Senföl	Löffelkrautöl
$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\CS\end{matrix}\right\} N$	$\left.\begin{matrix}C^8H^9\\CS\end{matrix}\right\} N$

welche ebenfalls ausweisen, dass das Löffelkrautöl als ein Senföl angesehen werden muss, worin das Allyl $=C^{6}H^{10}$ gegen Butyl $=C^{8}H^{18}$ ausgewechselt worden ist. In Folge dessen suchte Hofmann das Löffelkrautöl aus Butylamin durch Behandeln mit

Schwefelkohlenstoff und Quecksilberchlorid künstlich hervorzubringen, allein dadurch bekam er nur eine isomerische Modification von dem Löffelkrautöl.

Das Löffelkrautöl wird demnach auch alle von dem Senföl bekannten chemischen Verhältnisse in ganz analoger Weise besitzen, und als ein solches ist die prachtvoll krystallisirende Substanz zu betrachten, welche, gleichwie Geiseler, auch Hofmann daraus mit Ammoniak erhielt und *Thiosinnamin des Löffelkrautöls* nennt, aber noch nicht analysirt hat. Die dafür von Geiseler angegebene Zusammensetzung kann nun auch nicht mehr richtig seyn.

Das Weitere von dieser Untersuchung ist von Hofmann in Aussicht gestellt worden.

Oleum Menthae piperitae. Die 46 Seiten starke Broschüre über die Cultur der Pfeffermünze in Frankreich und ihre Producte von Roze, woraus ich im vorigen Jahresberichte S. 384 Verschiedenes über das französische Pfeffermünzöl mittheilte, ist von Husemann in gedrängter Kürze ins Deutsche übertragen und im „Archiv der Pharmac. CLXXXIX, 35—52" mitgetheilt worden. Wer daraus Nutzen für die Cultur der Pfeffermünze und für die Erzielung des Pfeffermünzöls etc. schöpfen will, muss sie in ihrer Ganzheit lesen und studiren, in welcher ich sie hier wegen ihres Umfangs nicht mittheilen kann.

Oleum Sassafras. Das *Sassafrasöl* ist von Grimaux und Ruotte (Journ. de Pharm. et de Ch. 4. Ser. X, 178) einer neuen chemischen Untersuchung unterworfen worden mit Resultaten, welche von denen von Saint-Evre (Jahresb. für 1844 S. 141) sehr abweichen. Das dazu angewandte Oel hatte 1,0815 spec. Gewicht bei 0° und drehte die Polarisationsebene des Lichts nach Rechts.

Durch Schütteln des Oels mit verdünnter Kalilauge wurde daraus ein Körper ausgezogen, der sich dann in Gestalt von öligen Tropfen abschied, worin bei der Analyse 74,43 Procent Kohlenstoff und 6,46 Procent Wasserstoff gefunden wurden, und welche ein Phenol zu betreffen scheinen, was aber die erhaltene sehr geringe Menge nicht weiter verfolgen liess.

Im Uebrigen haben Grimaux und Ruotte das Sassafrasöl durch fractionirte Destillationen in zwei Eläoptene getheilt, die sie Safren und Safron nennen.

Der *Safren* ist ein Kohlenwasserstoff, welchem sie nach ihren Analysen die Formel $C^{10}H^{16}$ beilegen, die sie durch das spec. Gewicht des Dampfes davon feststellten, welches sie =4,71 fanden, während die theoretische Berechnung 4,7 ergibt. Der Safren siedet zwischen +155 und 157°, hat 0,8345 spec. Gewicht bei 0°, und dreht die Polarisationsebene des Lichts nach Rechts. — Ist dieser Safren nicht Borneen oder Camphen (Jahresb. für 1859 S. 168)? Vrgl. weiter unten.

Das *Safrol* ist ein sauerstoffhaltiges Oel, für welches sie nach ihren Analysen die Formel $C^{10}H^{10}O^{2}$ berechnen. Es beträgt 9/10

von dem rohen Oel, siedet von +230 bis zu 236°, weil es sich dabei immer etwas zersetzt, verhält sich gegen polarisirtes Licht ganz passiv, riecht wie das rohe Oel, hat 1,1141 spec. Gewicht bei 0° und erstarrt noch nicht bei —20° (hier zeigt sich ein auffallender Unterschied, indem St. Evre einen nach derselben Formel $= C^{10}H^{10}O^{2}$ oder $C^{20}H^{20}O^{4}$ zusammengesetzten Körper aus dem Oel erhalten zu haben angibt, der in schönen grossen Prismen krystallisirte).

Das Safrol löst ferner kein Natrium auf, vereinigt sich auch nicht mit zweifach-schwefligsauren Alkalien (erscheint daher nicht als ein Aldehyd, worauf die Zusammensetzung sonst wohl hindeuten könnte), zersetzt nicht Benzoylchlorür selbst beim Erhitzen bis zum Sieden, und löst sich auch selbst bei +120° in alkoholischer Kalilösung nicht auf, aber bei +180° wird es dadurch in eine schwarze amorphe Harzmasse verwandelt.

Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure bis zu +127° gibt es ein grünes dickes jodhaltiges Liquidum, und beim Erhitzen mit Phosphorsuperchlorid wird dieses nicht in Phosphoroxychlorid verwandelt, sondern nur zu Phosphorchlorür reducirt, während das abtretende Chlor mit dem Safrol ein dickes und zähes Liquidum hervorbringt, welches Grimaux & Ruotte für einfach-gechlortes Safrol zu halten geneigt sind (Faltin — Jahresb. für 1853 S. 138 — bekam aus dem rohen Oel durch Chlorgas eine dicke zähe Masse, die er nicht analysirte, und daneben eine kleine Menge von Laurus-Campher, die erstere könnte dasselbe Product seyn, was Gr. & R. aus dem Safrol erhielten, und den Campher leitet er von einem Kohlenwasserstoff ab, den er für Camphen oder Borneen zu halten geneigt ist).

Brom verwandelt das Safrol in ein festes und krystallisirbares gebromtes Product $= C^{10}H^{5}Br^{5}O^{2}$.

Salpetersäure oxydirt das Safrol zu Oxalsäure und einer harzigen Masse. Rauchende Salpetersäure erzeugt damit ein amorphes Product, was sich in Alkalien mit blutrother Farbe auflöst. Zinkchlorür, Schwefelsäure und wasserfreie Phosphorsäure verkohlen das Safrol beim Erhitzen. Durch Destillation mit Kalihydrat wird es in polymerische Modificationen verwandelt.

Oleum Sinapis. Ein *Senföl* des Berliner Handels ist von Hager (Pharmac. Centralhalle X, 65) untersucht und mit 1/3 seines Volums *Nelkenöl*, welches seinerseits wiederum etwa zur Hälfte aus *Ricinusöl* bestand, verfälscht befunden worden, wie man à priori wohl nicht erwartet haben dürfte.

Das betreffende Oel liess in Rücksicht auf specifisches Gewicht, Löslichkeit in Alkohol und reizende Wirkung nichts zu wünschen übrig, wogegen aber sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure schon sogleich offenbar eine Verfälschung auswies. Denn als Hager 5 Tropfen dieses Oels mit 50 Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure vermischte, so hätte, wenn das Oel reine war, eine klare farblose oder höchstens gelbliche Mischung ohne alle

Selbsterhitzung erfolgen müssen, aber statt dessen trat eine stürmische Reaction mit Selbsterhitzung und intensiver Braunfärbung ein, und war es daher nun Aufgabe nachzuweisen, womit die dadurch klar gewordene Verfälschung geschehen sey, welche dann auch dem eben so strebsamen als scharfsinnigen Hager nicht entgehen konnte.

Zunächst versetzte er 5 Tropfen des Oels in einer langen Probirröhre mit 50 Tropfen Weingeist und 50 Tropfen einer 25procentigen Salpetersäure und erhitzte nach gleichförmiger Mischung bis zum Sieden: schon beim ersten Anwärmen stiegen vom Boden der Röhre dunkelbraune Streifen auf und alsbald war die ganze Mischung *braun*, und das Sieden setzte sich dann von selbst fort unter Ausstossung eines dicken Schaums; nach vollendeter Reaction schied Wasser aus der Flüssigkeit eine braune, nachher hart und brüchig werdende Harzmasse ab, deren Volum etwa $^3/_5$ von dem angewandten Oel betrug. Reines Senföl färbt sich unter denselben Umständen nur gelb, stösst dabei keinen zähen Schaum aus, und scheidet Wasser nach vollendeter Reaction aus der Flüssigkeit nur einige gelbe Krümchen ab, welche kaum das Volum von $^1/_2$ Tropfen des Oels haben.

Bei Nebenversuchen hat dann Hager gefunden, dass eine Mischung des Senföls mit anderen billigen flüchtigen und fetten Oelen, wenn man sie in der angeführten Art mit Alkohol und Salpetersäure behandelt, zwar Schaum und schmierige harzige Oxydationsproducte liefert, sich aber dabei immer nur gelb färbt und dass es unter den billigen Oelen nur das Nelkenöl ist, welches unter den angegebenen Umständen eine *braune* Färbung hervorruft, wie das zur Prüfung gezogene Senföl.

Dass das fragliche Oel weder Schwefelkohlenstoff noch gewisse andere Oele beigemischt enthielt, folgert Hager daraus, dass 1 Tropfen davon mit 4 Tropfen Wasser und 16 Tropfen höchst rectificirtem Alkohol eine klare Mischung gab, weil sonst keine völlige Lösung erfolgt seyn würde.

Wurde 1 Tropfen des fraglichen Senföls auf Papier verdunstet, so blieb ein nur am Rande kaum fettig erscheinender Fleck, der nicht durchsichtig war.

Als Hager endlich 10 Tropfen des fraglichen Senföls auf einem kleinen Glasschälchen einer Temperatur von +40° aussetzte, war nach einigen Stunden der Geruch des Senföls verschwunden und der Rückstand ein fettes, farbloses, in Alkohol leicht lösliches, verseifbares und entschieden wie Nelkenöl riechendes und schmeckendes Oel, welches von dem geprüften Oel $^1/_3$ im Volum ausmachte.

Zum Schluss machte Hager ein künstliches Gemisch von 2 Volumen echtem Senföl, $^1/_2$ Volum Nelkenöl und $^1/_2$ Volum Ricinusöl und fand, dass sich dasselbe bei allen hier angegebenen Prüfungen gerade so verhielt, wie das der Untersuchung unterworfene Senföl des Handels.

Gleich darauf hatte Hager (am angef. O. S. 91) Gelegenheit, ein Senföl zu prüfen, welches mit etwa 15 Procent Schwefelkohlenstoff verfälscht worden war, der sich schon in einem Wasserbade daraus abdestilliren liess. 1 Tropfen dieses verfälschten Oels lieferte weder mit 50 Tropfen concentrirter Schwefelsäure, noch mit 4 Tropfen Wasser und 16 Tropfen höchst rectificirtem Alkohol eine *klare* Lösung, wie solche mit reinem Senföl erfolgt. Dabei hat Hager gefunden, dass ein auch nur mit 2 Procent Schwefelkohlenstoff verfälschtes Senföl mit der 50fachen Tropfenmenge von concentrirter Schwefelsäure eine durch ungelöst bleibende mikroscopische Tröpfchen von Schwefelkohlenstoff milchig trübe Lösung gibt, wodurch man also die selbst so geringe Menge desselben in dem Oel noch entdecken kann.

b. Olea empyreumatica. Brenzliche Oele.

Kreosotum. Den Beweisen, dass das wahre *Buchentheer-Kreosot* ein Gemenge von *Guajacol* $= C^{14}H^{16}O^4$ und von *Kreosol* $= C^{16}H^{20}O^4$ ist (nach dem vorigen Jahresberichte S. 390 gegenwärtig an dem letzteren ungleich viel reicher wie früher), haben v. Gorup-Besanez & Rad (Buchn. N. Repert. XVIII, 158 und 521) einen neuen hinzugefügt und zwar dadurch, dass sie daraus den Körper hervorbrachten, welchen Rommier & Bouilhon (Compt. rend. LV, 214) schon 1852 entdeckten und *Phloron* nannten, und welcher wegen seiner Zusammensetzung $= C^{16}H^{16}O^4$ nur aus dem ebenfalls C^{16} enthaltenden Kreosol erzeugt worden seyn konnte, seine Erzeugung somit als eine sichere Reaction auf Kreosol angesehen werden muss. Die Entdecker bekamen das Phloron allerdings auch aus dem käuflichen unreinen Phenyl-Alkohol (Carbolsäure) des Handels, und zwar aus den zwischen +195 bis 220° (auch schon bis zu 200°) davon abdestillirenden Antheilen, aber wegen der angeführten Thatsache konnte es dabei nur aus einem Gehalt an Kreosol entstanden seyn, welcher Körper daher ebenfalls in dem unreinen Phenyl-Alkohol vorkommen muss.

Die Verwandlung des Kreosols in das Phloron erfolgt, wie leicht einzusehen, durch Oxydation von 2H darin zu austretenden 2 Atomen Wasser, wenn nascirender Sauerstoff darauf einwirkt. Gleichwie Rommier & Bouilhon bei den von dem käuflichen Phenyl-Alkohol vorabdestillirten Antheilen operirten, vermischten auch v. Gorup-Besanez & Rad ein vorwiegend Kreosol enthaltendes Buchentheer-Kreosot mit der 1½fachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure, liessen die Mischung 24 Stunden lang ruhig stehen, wobei sich dieselbe dunkelroth färbte und verdickte, verdünnten sie nun mit der 6fachen Menge Wasser, setzten die 1½fache Gewichtsmenge pulverisirten Braunstein hinzu und unterwarfen das Gemisch der Destillation. Schon nach gelinder Erwärmung trat eine ziemlich heftige Reaction mit starker Selbsterhitzung und feinblasiger Gasentwickelung auf und es destillirte

dann rasch eine dunkelgelbe Flüssigkeit über, woraus sich bald gelbe Krystalle und ölige bald erstarrende Tropfen abschieden, während sich in dem Retortenhalse lange, nadelförmige, gelbe Krystalle ansetzten. Die gelben Krystalle sind nun das Phloron, und ein Theil davon befindet sich in der übergegangenen gelben wässrigen Flüssigkeit aufgelöst, den man aber auch noch durch Ausschütteln mit Aether und Verdunsten desselben gewinnen und den Krystallen zufügen kann. Das gesammte Phloron wird endlich durch Abpressen zwischen Löschpapier und Umkrystallisiren mit Alkohol rein dargestellt, und besitzt dann folgende Eigenschaften:

Es bildet goldgelbe, schiefe rhombische Säulen, entwickelt beim Erwärmen einen an Jod und Chinon erinnernden, penetranten, Augen und Schleimhäute angreifenden Geruch, verflüchtigt sich langsam an der Luft, schmilzt bei +60 bis 62° und sublimirt dann unzersetzt. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, aber nur wenig in kaltem Wasser, reichlicher in Wasser von +60°, und erhitzt man die Lösung in Wasser bis zum Kochen, so geht ein Theil unzersetzt mit den Wasserdämpfen weg, während ein anderer Theil zersetzt wird. Die Lösungen des Phlorons färben die Haut intensiv braun. Salpetersäure löst das Phloron mit gelber Farbe auf und Wasser scheidet es daraus wieder ab. Durch starke Salzsäure wird es roth gefärbt, indem sie damit eine Verbindung einzugehen scheint, und beim Kochen bildet es damit eine braune Lösung, woraus sich beim Erkalten weisse Krystalle abscheiden, die mit Kalihydrat eine grüne Masse erzeugen, welche durch schweflige Säure entfärbt und durch Eisenchlorid braun wird; die weissen Krystalle sind *Chlorhydrophloron*. Eine Lösung des Phlorons wird durch Schwefelsäure entfärbt und beim Verdunsten wird dann ein krystallisirbarer und leicht in Wasser löslicher Körper erhalten, der mit Hydrochinon homolog zu seyn scheint. Alkalien färben die Lösung des Phlorons braun und scheiden dann braune Flocken daraus ab. Die Zusammensetzung des Phlorons fanden v. Gorup-Besanez & Rad $=C^{16}H^{16}O^{4}$.

Als characteristisches Reactionsproduct des Kreosols habe ich hier das bisher wenig beachtete Phloron nach den Angaben von Rommier & Bouilhon und von v. Gorup-Besanez & Rad genau characterisiren zu müssen geglaubt. Die ersteren Chemiker haben davon auch eine isomerische Modification bemerkt, welche sich erst bei +90° in Wasser löst und daraus in kleinen Nadeln anschiesst, die erst bei +150° schmelzen. Sie nennen dieselbe *Metaphloron*.

Dann hat Marasse (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin II, 71 und ausführlicher in den Annalen der Chemie und Pharmac. CLII, 59—88) gefunden, dass das Buchentheer-Kreosot, wenn es auch in der Hauptsache als ein wechselndes Gemenge von Guajacol und Kreosol angesehen werden muss, ausser diesen beiden Körpern auch noch Phenyl-Alkohol, Kresyl-Alkohol und Phloryl-Alkohol in geringeren und wahrscheinlich auch in wechselnden Verhältnissen enthält. Durch eine sorgfältig

ausgeführte fractionirte Rectification kann man das Kreosot zunächst in 3 Portionen theilen, wovon die *eine* bei +184° siedete und den *Phenyl-Alkohol* betraf, die *zweite* einen von +200 bis 203° steigenden Siedepunkt besass und ein Gemisch von *Guajacol* und von *Kresyl-Alkohol* (Jahresb. für 1860 S. 194) war, und die *dritte*, welche einen von +217 bis +220° allmälig sich erhöhenden Siedepunkt hatte, als ein Gemenge von Phloryl-Alkohol (Jahresb. für 1860 S. 195) und von Kreosol erkannt wurde, welche letzteren beiden Gemische wiederum durch eine wiederholte fractionirte Rectification in die erwähnten Gemengtheile getheilt werden konnten. Der Phenyl-Alkohol ist bekanntlich krystallisirbar, aber leicht schmelzbar, die übrigen 4 Körper sind farblose Flüssigkeiten von folgender Zusammensetzung und beigesetzter Siedetemperatur:

temperatur:	Phenyl-Alkohol	$=C^{12}H^{12}O^{2}$	+184°
	Guajocol	$=C^{14}H^{16}O^{4}$	+200°
	Kresyl-Alkohol	$=C^{14}H^{16}O^{2}$	+203°
	Kreosol	$=C^{16}H^{20}O^{4}$	+217°
	Phloryl-Alkohol	$=C^{16}H^{20}O^{2}$	+220°

Man könnte daher Guajacol und Kreosol als durch nur 2 Atome Sauerstoff mehr enthaltende Derivate von Kresyl-Alkohol und Phloryl-Alkohol und zwar wohl als die Glycole (2atomigen Alkohole) von denselben betrachten. Dabei erscheint es auch nicht unwahrscheinlich, dass man den in gleicher Art dem Phenyl-Alkohol entsprechenden Körper $=C^{12}H^{12}O^{4}$ im Kreosot noch wohl mal auffinden dürfte, der dann das bekannte Hydrochinon oder eine flüssige Modification davon seyn würde.

In Betracht einer solchen gemengten Beschaffenheit kann natürlich von einem bestimmten Siedepunkte des Kreosots nicht die Rede seyn, zumal das relative Verhältniss der darin vorkommenden Körper ein sehr verschiedenes seyn wird, aber immer dürfte er zunächst mehr oder weniger unter +200° fallen, darauf allmälig steigen, bis schliesslich bei +220° nur allein noch der Phloryl-Alkohol übergeht.

Aber nach allen bisherigen Studien dürfte doch wohl die Annahme nicht ganz ungerechtfertigt erscheinen, dass das Kreosol den eigentlichen Begriff vom Kreosot begründet, und dass sich ein völlig isolirtes Kreosol als Arzneimittel vielleicht zweckmässiger eignen werde, als so variirende Gemische desselben, wiewohl die Isolirung und Einführung desselben noch manche Schwierigkeiten zu beseitigen haben dürfte. Höchstens wird man daneben wohl dem damit constant gemengt gefundenen Guajacol noch eine medicinische Bedeutung zuschreiben müssen, während die jetzt von Marasse darin entdeckten Alkohole (Phenyl-Alkohol, Kresyl-Alkohol und Phloryl-Alkohol) wegen ihrer relativ sehr geringen Menge vielmehr als unabgeschieden gebliebene Verunreinigungen anzusehen seyn dürften.

Schliesslich möge hier erwähnt werden, dass der Entdecker des Kreosots Reichenbach am 19. Januar d. J. in fast vollendetem 81. Jahre in Leipzig verstorben ist.

Paraffinum. Eine neue und sehr zweckmässige Anwendung des *Paraffins* empfiehlt Facilides (Archiv der Pharm. CLXXXIX, 235) seinen Collegen, welche darin besteht, dass man die hölzernen Börte im Keller etc., auf welche man die Standgefässe mit Säuren und anderen ätzenden Substanzen stellen will, und welche bekanntlich leicht zerstört werden, so tief wie möglich mit geschmolzenem Paraffin imprägnirt und mit einer dünnen Schicht davon oben auf überzieht. Sind jene Börte, wie häufig in der Officin, polirt, so legt man die dünnen Bretter von Cigarrenkisten, nachdem dieselben eben so mit Paraffin imprägnirt und überzogen worden sind, darüber. Dieses Paraffin leistet nach seinen Erfahrungen einen vortrefflichen Widerstand auf lange Zeit, und es ist dieses Paraffiniren gewiss billiger und practischer als Unterlagen von Porcellan und Glas.

Anthracen $=C^{28}H^{20}$. Nachdem dieser Kohlenwasserstoff im vorigen Jahresber. S. 301 nur dem Namen nach aufgeführt worden ist, hat er seitdem durch die S. 60 ausführlicher dargestellte Verwandlungs-Fähigkeit im Alizarin eine grosse Bedeutung erlangt, und glaube ich daher hier etwas Historisches darüber in Erinnerung bringen zu sollen.

Er ist von Dumas 1832 entdeckt und *Paranaphtalin*, aber bald nachher von Laurent weiter studirt und Anthracen genannt worden. Beide Chemiker glaubten darin eine polymerische Modification von Naphtalin zu erkennen, der sie die Formel $C^{30}H^{24}$ beilegten, deren Unrichtigkeit aber schon 1858 von Fritzsche, der ihn *Photen* nennt, und 1862 von Anderson nachgewiesen wurde. Berthelot erklärt ihn für eine aus 1 Atom Acetylen $=C^4H^4$ und 2 Atomen Phenylen $(1=C^{12}H^8)$ durch Anlagerung erzeugte Tripel-Combination $=C^4H^4+C^{12}H^8+C^{12}H^8$.

Der Anthracen findet sich neben Naphtalin, Phosen etc. in dem Theer von Steinkohlen und harzreichen Hölzern, und er kann auch künstlich aus Benzylchlorid durch Erhitzen mit Wasser auf +190° erzeugt werden. Er bildet in völlig reinem Zustande kleine, blendend weisse, seideglänzende und beim Trocknen matt werdende, violett fluorescirende, geruch- und geschmacklose rhomboidale Tafeln, welche bei +210° schmelzen und dann zu einer blättrigen Krystallmasse erstarren, in stärkerer Hitze zu dünnen Blättchen sublimiren und sich auch schon mit Wasserdämpfen verflüchtigen. Er ist in Aether und Benzol leicht, in Alkohol schwer und in Wasser gar nicht löslich. Salpetersäure von 1,3 bis 1,4 spec. Gewicht oxydirt ihn zu *Oxanthracen* oder *Anthrachinon* $=C^{28}H^{16}O^4$. — In ähnlicher Weise hat auch das lange bekannte

Naphtalin $=C^{20}H^{16}$ aus dem Steinkohlentheer dadurch eine technische Wichtigkeit erlangt, dass es gelungen ist, daraus 2 für die Färbereien sehr wichtige Farbstoffe herzustellen, nämlich

a) *Naphtalingelb* von Martius (Polytechn. Centralblatt 1868 S. 415) 1867 entdeckt und wissenschaftlich

Dinitronaphtol genannt, weil er dasselbe nach der Formel $C^{20}H^{12}N^{2}O^{10}$ zusammengesetzt fand und diese in $C^{20}H^{12}N^{2}O^{2}$ umsetzen zu müssen glaubte. Man kann diesen Körper auch als eine gepaarte Salpetersäure $=C^{20}H^{12}+2NO^{5}$ (halbirt $=C^{10}H^{6}+NO^{5}$) betrachten, zumal er die Eigenschaften einer Säure zeigt.

Zur Bereitung wird eine Lösung von chlorwasserstoffsaurem Naphtylamin $=C^{20}H^{18}N$ mit salpetrigsaurem Kali versetzt, bis eine Probe mit Alkalien einen kirschrothen Niederschlag gibt, in der Flüssigkeit somit Diazonaphtol $=C^{20}H^{12}N^{2}$ entstanden ist, nun Salpetersäure zufügt und erhitzt, wobei sich das erste Product unter heftiger Entwickelung von Stickgas in Naphtol $=C^{20}H^{16}O^{2}$ verwandelt und dieses wiederum weiter sich zu dem Dinitronaphtol (Naphtalingelb) oxydirt, welcher Körper sich in feinen gelben Krystallen abscheidet und durch Umkrystallisiren mit Alkohol gereinigt wird.

Dieses Naphtalingelb ist in Wasser fast unlöslich, schwerlöslich in Alkohol, Aether und Benzol. Es ist eine so starke Säure, dass es Kohlensäure aus ihren Salzen austreibt, und es bildet mit Basen eine Reihe von Salzen, welche orange- bis mennigroth gefärbt sind. Es soll eine der schönsten und echtesten gelben Farbstoffe seyn, mit dem man bei der Wolle und Seide alle Schattirungen von hell citronengelb bis tiefem Goldgelb hervorbringen kann. Es besitzt eine so färbende Kraft, dass man 200 Pfund Wolle mit 1 Pfund seiner Salze von Natron oder Kalk, welche in Fabriken gewöhnlich bereitet und in den Handel gesetzt werden, noch schön gelb färben kann, und dass es bereits schon im ausgedehnten Maasstabe zum Färben benutzt wird, bedarf daher wohl kaum erwähnt zu werden. — Und

b) *Naphtalinroth* oder *Magdalaroth* von Clavel (Polyt. Centralblatt 1868 S. 1046) entdeckt, ein Farbstoff, welcher anfangs dem Anilinroth eine bedeutende Concurrenz zu machen geeignet schien, indem er dem Anilinroth an Färbekraft nicht nachsteht und in seiner Stabilität dasselbe sogar übertrifft. Da es aber den damit in den dunklen Tönen gefärbten Stoffen keinen Glanz ertheilt, so verwendet man ihn bis jetzt fast nur zu hellen Tinten, dessen ungeachtet wird er in den Fabriken von Scheurer-Kestner zu Thann, Clavel zu Basel und Brooke, Simpson & Spiller (Firma: Nickolson & Maule) zu London massenhaft genug dargestellt, und steht zu wünschen, dass jener Uebelstand auch noch zu beseitigen gelingt, zumal bei ihm das giftige Arsenik gar keine Rolle spielt.

Während das Naphtalingelb einer Säure entspricht, ist dieses Naphtalinroth eine organische Base, von Hofmann (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin II, 374 u. 412) nach der Formel $C^{60}H^{42}N^{3}$ zusammengesetzt gefunden, ohne demselben einen wissenschaftlichen Namen zu geben.

Gleichwie für das Naphtalingelb ist auch hier für die Erzeugung des Naphtalinroth das Naphtylamin $=C^{20}H^{18}N$ der Ausgangs-

punkt, und wie dieser Körper aus dem Naphtalin erzeugt wird, werde ich nachher hinzufügen.

Theoretisch besteht der Verwandlungsprocess darin, dass man 2 Atome Naphtylamin durch salpetrige Säure unter Abscheidung von Wasser in Azodinaphtyldiamin $= C^{40}H^{30}N^3$ verwandelt und dieses mit Naphtylamin zu gleichen Atomen behandelt, mit dem es sich unter Abscheidung von 1 Atom Ammoniak vereinigt, wie folgende Gleichung ausweist:

$$\left.\begin{array}{l}2C^{20}H^{18}N\\NO^3\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}3HO\\C^{40}H^{30}N^3\end{array}\right.$$
$$\left.\begin{array}{l}C^{40}H^{30}N^3\\C^{20}H^{18}N\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}NH^3\\C^{60}H^{42}N^3\end{array}\right.,$$

zufolge welcher 3 Atome Naphtylamin erforderlich sind, um 1 Atom des Naphtalinroths zu erzeugen.

In der Praxis wird dieser Process dadurch bewirkt, dass man das Naphtylamin nach Clavel mit salpetersaurem oder salpetrigsaurem Quecksilberoxydul behandelt, nach beendigter Verwandlung die nöthige Menge von Naphtylamin zusetzt und noch $1/4$ Stunde lang erhitzt. Der entstandene (ausgeschiedene?) Farbstoff wird in angesäuertem Wasser aufgelöst und durch Kochsalz daraus niedergeschlagen. Das Product ist offenbar das salzsaure Salz der neuen Base, und dasselbe als das Naphtalinroth der Fabriken zu betrachten, wie es auch Hofmann von Scheurer-Kestner in Gestalt eines schwarzbraunen undeutlich krystallinischen Pulvers bekam. Dasselbe löste sich in siedendem Alkohol mit tief rother Farbe auf, schied sich aber beim Erkalten nur in geringer Menge wieder aus, während es dann beim Verdunsten in schönen nadelförmigen, grünen und metallisch glänzenden Prismen auftrat. Concentrirte Schwefelsäure entwickelte daraus reichlich Salzsäuregas, aber die Salzsäure ist darin so fest gebunden, dass man sie selbst durch Kochen mit Ammoniakliquor und Natronlauge nicht ausziehen kann, und anhaltendes Digeriren mit Silberoxyd erforderlich ist, um die Base davon zu befreien. Wasser löst das salzsaure Salz nur wenig, heisses Wasser reichlich, und Aether gar nicht auf. Die Lösung in Alkohol besitzt eine ausgezeichnete Fluorescenz. Die Base selbst konnte Hofmann bis jetzt noch nicht im reinen Zustande daraus erhalten, dagegen hat er daraus mit den Jodüren von Aethyl und von Methyl prachtvoll krystallisirende Farben-Derivate erhalten, worüber er später ein Weiteres ermitteln will, sowie er auch die Vermuthung ausspricht dass, wenn man das Azodinaphtyldiamin (anstatt mit Naphtylamin) mit Anilin, Toluidin etc. behandeln würde, vielleicht interessante complexere und verschieden nüancirte Farbekörper erhalten werden könnten, ähnlich wie solches bei den Anilinfarben bekannt ist. — Das zu beiden Farbstoffen erforderliche

Naphtylamin oder *Naphtalidin* $= C^{20}H^{18}N$ wird aus dem Naphtalin erhalten, wenn man dasselbe mit concentrirter Salpetersäure etwa 20 Minuten lang kocht (oder auch 5 bis 6 Tage lang kalt stehen lässt), bis es sich in ein gelbes Oel verwandelt hat, was beim Erkalten krystallinisch erstarrt (oder diese gelbe Krystall-

masse sich in der Kälte erzeugt hat). Dieses Product ist nun das sogenannte

Nitronaphtalin $=C^{20}H^{14}NO^{4}$, was man mit Alkohol krystallisirt, wobei es in schwefelgelben rhombischen Säulen anschiesst. Dieses Nitronaphtalin wird nun (wie Clavel angibt) mit Zink und Salzsäure behandelt und die Mischung nach vollendeter Reaction der Destillation unterworfen, wobei das erzeugte Naphtylamin als ein öliges Liquidum übergeht und beim Erkalten erstarrt. Durch Auflösen in Schwefelsäure, Krystallisiren des entstandenen schwefelsauren Naphtylamins, Zersetzen desselben mit Ammoniakliquor und Umkrystallisiren mit Alkohol erhält man es rein. Man kann es aus dem Nitronaphtalin auch durch Schwefelammonium, oder durch Eisen und Essigsäure etc. reduciren.

Das Naphtylamin bildet feine, widrig riechende, bitter schmeckende, sublimirbare Nadeln, die sich kaum in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether lösen, und welche sich an der Luft langsam violett färben. Es schmilzt bei +50° und erstarrt beim Erkalten zu einer gelblichen Krystallmasse.

Ein Weiteres muss hier der Nachlese in chemischen Lehrbüchern und den citirten Abhandlungen überlassen bleiben.

f. Pharmacie gemischter Arzneikörper.

1. Aquae medicatae. Medicinische Wasser.

Aqua Naphae. Ein im November 1868 aus Stuttgart bezogenes „Aqua florum Aurantii triplex" fand Müller (Wittstein's Vierteljahrsschrift XVIII, 441) bei der Ankunft anscheinend ganz untadelhaft, hatte aber bis Ende des Jahrs ohne alle Trübung eine röthliche Farbe angenommen. Durch mehrtägiges Behandeln mit reiner Thierkohle konnte das Wasser völlig farblos und dem Geruch nach auch wieder anwendbar gemacht werden. Die Ursache der rothen Färbung ist nicht ermittelt worden.

Aqua Picis s. *picea*. Dieses anscheinend noch häufig in Frankreich gebräuchliche Präparat ist von Lefort (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4. Ser. VIII, 174) gründlicher wie bisher auf seine Bestandtheile und zweckmässige Bereitung studirt worden. Als wesentliche Bestandtheile hat er darin *Kreosot*, *Phenylalkohol*, *Brenzcatechusäure* und *Essigsäure* gefunden.

Bei den Versuchen über die ungleich zweckmässige Verwendung des *norwegischen* oder des *französischen* (aus dem Holz von Pinus maritima gewonnenen) *Theers* dazu fand er, dass Wasser aus beiden Theerarten nahe gleiche Gewichtsmengen von den Bestandtheilen derselben aufnimmt (ob aber auch in gleichen relativen Verhältnissen?), und er folgert daraus, dass beide gleich wohl

für das Theerwasser anwendbar wären und der angenommene Vorzug des norwegischen Theers unbegründet sey. Dagegen hat er gefunden, dass Wasser aus dem Theer um so mehr auflöst, je dicker er beim Aufbewahren durch die Verwandlung seiner Bestandtheile geworden ist, mithin sehr wechselnde Mengen, und daher fordert Lefort die Anwendung eines dünnen noch möglichst unveränderten Theers und eine Behandlung desselben mit warmem Wasser, weil die gewöhnlich vorgeschriebene Behandlung mit kaltem Wasser eine Zeit von 8 bis 10 Tagen erfordere, während welcher die Bestandtheile sich wesentlich veränderten. Er übergiesst daher z. B. 100 Grammen des dünnen Theers in einer 4 Liter fassenden Flasche mit 3 Liter eines reinen und auf +50 bis 60° erhitztem Wasser, verschliesst die Flasche, schüttelt dann etwa 6 Stunden oder bis zum völligen Erkalten oft kräftig durcheinander, filtrirt die entstandene Lösung klar ab und verwahrt sie in angefüllten und dicht schliessenden Gläsern. Das so bereitete Präparat enthält $1^1/_2$ bis 2 Grammen fixer und flüchtiger Bestandtheile des Theers und ist dem nach anderen Vorschriften bereiteten weit vorzuziehen.

Aus dem rückständigen Theer zieht neues Wasser allerdings noch was aus, aber der Theer darf nur einmal angewandt werden, und selbstverständlich muss ein hierzu bestimmter vorräthiger dünner Theer gut verschlossen aufbewahrt werden.

Magnes-Lahens (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4. Ser. X, 201) hat es für die Aufnahme der löslichen Bestandtheile von dem Wasser sehr beschleunigendend gefunden, wenn man den Theer mit gewaschenem und wieder getrocknetem Sand vermischt. Man soll z. B. 15 Grammen des Theers mit 400 Grammen dieses Sandes gleichförmig verreiben und das Gemisch mit 1 Liter Wasser schütteln; nach etwa 5 Minuten soll das Wasser schon so gesättigt seyn, wie es der französische Codex fordert (ungeachtet derselbe 33 Grammen Theer mit 1 Liter Wasser 8—10 Tage lang zu behandeln vorschreibt), und dass 1 Liter des Präparats beim Verdunsten 1,75 Grammen festen Rückstand gibt (vrgl. Jahresb. für 1867 S. 369).

2. Candelae. Rauchkerzen.

Candelae fumales von Vichot gegen *Keuchhusten*. Dazu theilt Hager (Pharmac. Centralhalle X, 249) die folgende Vorschrift mit:

Man vereinigt 7500 Theile gröblich gepulverter *Holzkohlen*, 200 Theile *Salpeter*, 1000 Theile *Naphtalin*, 800 Theile *Kreosot*, 400 Theile *Carbolsäure*, 1000 Theile *Steinkohlentheer* und 75 Theile *Aconitkraut* mit der nöthigen Menge von Traganthschleim zu einer bildsamen Masse und verfertigt daraus 4 Grammen schwere Kerzen.

Zur Anwendung wird der Patient in ein möglichst kleines Gemach eingeschlossen, darin auf je 10 Kubicmeter Raum desselben

1 Kerze angezündet und verglimmen gelassen, in deren Rauch der Patient 1 Stunde lang verweilen muss. Diese Cur soll täglich 2 Mal wiederholt werden.

3. Chartae medicatae.

Charta sinapinata. Der im vorigen Jahresberichte S. 395 mitgetheilte Vorschlag von Lebaigne, statt des bisherigen Senfpflasters, Papierbogen theils mit myronsaurem Kali und theils mit Myrosin zu imprägniren, dann für den Gebrauch von beiden Bogen gleich grosse Stücke abzuschneiden und nach dem Durchfeuchten über einander und auf die Haut zu legen, ist von Wittstein (dessen Vierteljahresschrift XVIII, 238) geprüft, und sehr empfehlenswerth befunden worden, wenn man die beiden Papiere auf folgende einfache Weise herstellt:

Für das *Myrosin-Papier* wird 1 Theil des durch Pressen möglichst von fettem Oel befreiten Pulvers von weissem Senfsamen (Sinapis alba) mit 4 Theilen Wasser bei einer +40° niemals übersteigenden Temperatur 2 Stunden lang digerirt, der Brei auf ein Filtrum gebracht, nach dem Abtropfen noch 4 Unzen Wasser deplacirend durchgehen gelassen, mit den vermischten Filtraten gutes Druckpapier getränkt, dasselbe an der Luft trocken werden gelassen und trocken aufbewahrt.

Für das *Myronsäure-Papier* wird 1 Theil des durch scharfes Pressen möglichst von fettem Oel befreiten Pulvers von schwarzem Senfsamen (Sinapis nigra) löffelweise in 4 Theile lebhaft siedendes Wasser eingetragen, das Kochen noch ein Paar Minuten lang unter Umrühren fortgesetzt, der Brei mit 4 Theilen Wasser verdünnt, filtrirt, mit dem Filtrat ebenfalls Druckpapier getränkt, dasselbe getrocknet und an einem trocknen Orte aufbewahrt.

Es ist selbstverständlich, dass beide Papiere genau signirt und nicht verwechselt werden dürfen.

Für die Anwendung schneidet man von beiden Bogen gleich grosse Stücke vom gewünschten Umfang, legt sie auf einander und nach dem Durchfeuchten mit Wasser auf die Haut und befestigt sie mit einer Binde. Es erfolgt dann rasch ein lebhafter Reiz und Röthe.

Hager (Pharmac. Centralhalle X, 81) glaubt nicht, dass dieses Zwillingspapier der einfachen Charta sinapinata eine Concurrenz machen werde, weil es weit langsamer wirke und viel theurer sey wie das Senfpapier von Rueff und von Röstel (Jahresb. für 1868 S. 394 und 395), wenn auch die Wissenschaft dabei einen Triumph feiere, und in seiner „Pharmaceut. Centralhalle X, 115" schlägt er daher vor, das Papier von Rueff etc.

Sinapismus practicus und dagegen das von Lebaigne zur Unterscheidung beim Verordnen

Sinapismus theoreticus zu nennen. Dieses letztere Senfpapier wird auch schon als eine Specialität unter der Bezeichnung

Tissu-Sinapisme (contenant les principes actifs de la Farine de Moutarde) etc. in den Handel gebracht, und kosten 10 Applicationen davon 1 1/4 Franc, eine einzige dagegen 1/4 Franc. (Depots à Paris à la Pharmacie, rue de Beaux-Arts, 14, et pour la vente en gros chez MM. Labelonye et C., 99, rue d'Aboukir, place du Caire.)

4. Emplastra. Pflaster.

Der von Dietrich (Jahresb. für 1867 S. 373) ermittelte und empfohlene *Pflastertheiler* ist von Hager (Pharmac. Centralhalle X, 94) auf seine Leistungen geprüft und ausserordentlich practisch brauchbar befunden worden.

Pflasterstreich-Apparat. Ein solcher von sehr sinnreicher Construction und, wie es scheint, grosser Zweckmässigkeit ist von Martindale (Pharmac. Journ. and Transact. 2. Ser. XI, 33) angegeben und im Holzschnitt versinnlicht worden, ohne welchen letzteren er aber nicht befriedigend aufgefasst werden kann.

Eine andere Pflasterstreichmaschine ist vom Apotheker Glasenapp in Potsdam ermittelt und construirt worden, welche von Hager (Pharmac. Centralhalle X, 429) ganz speciell beschrieben und durch einen Holzschnitt versinnlicht wird. Dieselbe erscheint sehr zweckmässig und ebenfalls einer allgemeinen Einführung in Apotheken würdig zu seyn.

Kräuterpflaster. In Betreff des schon so häufig besprochenen (Jahresb. für 1861 S. 207 und für 1866 S. 352) und unangenehmen Schimmelns dieser Pflaster hat Rieckher (N. Jahrbuch für Pharmac. XXXI, 79) die Erfahrung gemacht, dass weder das von Hager zur Verhinderung empfohlene Erhitzen der Pflastermasse auf +105° und das scharfe Austrocknen der zuzusetzenden Kräuterpulver, noch der von der Pharmacopoea Germaniae in Vorschlag gebrachte Zusatz von Pix burgundica dem Uebelstande nicht abhelfen, sondern dass das Schimmeln bei einem regelrecht bereiteten Pflaster in der Masse desselben selbst bis zu dem Grade begründet liegt, dass nur ein richtiger und trockner Aufbewahrungsort am besten und zulässigsten dagegen schützt. Dieselben Pflaster, bei denen in dem Schiebkasten der Officin der Schimmel schon nach 3 bis 4 Wochen auftrat, zeigten auf der Materialkammer selbst nach 2 Jahren noch keine Spur davon. Man bewahre diese Art von Pflaster also ganz einfach ausschliesslich nur auf der Materialkammer.

Emplastra cum Gummi-resinis. Bekanntlich sollen die hierhergehörigen Pflaster nach gesetzlichen Vorschriften auf die Weise bereitet werden, dass man einerseits Wachs, Colophonium, Bleiglättpflaster etc. zusammenschmilzt, *colirt* und halb erkaltet mit dem oder den in Terpenthin in der Wärme aufgeweichten Gummiharzen vereinigt. An dieser Bereitungsweise macht Rieckher (N. Jahrbuch für Pharmac. XXXI, 77) verschiedene Ausstellungen. Zunächst sind, wie leicht einzusehen, 2 Gefässe dazu erforderlich;

dann werden in beiden derselben die Ingredienzien nicht gleichzeitig fertig zum Zusammenmischen, so dass die Operation in dem einen Gefäss entsprechend früher, wie in dem anderen unternommen werden muss; das Coliren ist eine lästige und mit Verlust verbundene Arbeit und kann leicht vermieden werden, wenn man, was so leicht möglich ist, reine und staubfreie Materialien anwendet; das Halberkaltenlassen der zusammengeschmolzenen Substanzen ist nur erforderlich, wenn man auf freiem Feuer arbeitet. Nach Rieckher's practischen Erfahrungen kann man die Bereitung in einem Gefäss ausführen und bei Anwendung von reinen und staubfreien Materialien eben so einfach als bequem ein schönes Pflaster erzielen, wenn man auf einem Dampfapparate operirt. Man bringt z. B. zum Emplastrum Ammoniaci das Ammoniacum und Galbanum in einen kupfernen Pflasterkessel, der auf den Apparat passt; in Zeit von 1/2 bis 3/4 Stunden sind alle 3 Ingredienzien ganz gleichförmig geworden; nun fügt man das Wachs und Harz in kleineren Portionen nach einander hinzu, und nach 1/2 bis 3/4 Stunden hat man eine halb flüssige und völlig homogene Masse als fertiges Pflaster vor sich. Aehnlich verfährt man beim Emplastrum de Galbano crocatum und Emplastrum oxycroceum. Die Bereitung des

Emplastrum Lithargyri compositum, zu welchem eine geringere Menge von Gummiharzen kommt, gelingt auf einem Dampfapparate, dessen Einsatzkessel zu Verdunstungen zweckmässig weniger tief als weit zu seyn pflegen, ebenfalls sehr gut, wenn man einen besonderen Pflasterkessel dazu herstellt, welcher doppelt so tief als weit ist, und den man dann mittelst eines eisernen Einsatzrings in die Oeffnung des Dampfapparats angemessen einsenkt.

Ditgens (Hager's Pharmac. Centralhalle X, 178) hat gefunden dass, wenn bei der Bereitung der hierher gehörigen Pflaster, z. B. Emplastrum de Galbano crocatum, sich das oder die Gummiharze in Klumpen ausscheiden, die Ursache in einem Mangel an Wasser begründet liegt, und man kann daher die gleichförmige Vereinigung nicht allein direct durch einen geeigneten Zusatz von Wasser völlig erreichen, sondern dadurch auch eine etwaige Ausscheidung vollkommen gleichförmig wieder incorporiren. Ditgens verfährt daher im Allgemeinen gleich von Vorn herein so, dass er die Gummiharze mit dem Terpenthin unter Zusatz von etwas Wasser erhitzt und, wenn daraus eine gleichförmige Masse entstanden ist, das Bleipflaster und Wachs dazu setzt, dann unter Umrühren das gelinde Erhitzen fortsetzt, bis alles gleichförmig durch einander geschmolzen ist etc. Zu viel Wasser ist nicht zulässig und sollte man zu wenig Wasser zugefügt haben, so braucht man der zuletzt klumpig werdenden Masse nur noch etwas Wasser zu incorporiren, um sie sogleich völlig homogen zu erhalten.

Hierzu erinnert Hager, dass er in seinen bekannten Commentaren eine gewisse Menge von Wasser als dazu nöthig und förderlich gehörig berücksichtigt habe.

Emplastrum Plumbi antisepticum s. *Acidi carbolici*. Zu diesem vom Prof. Lister im Krankenhause zu Glasgow für antiseptische Endzwecke angewandten und zweckmässiger, wie alle früheren Mischungen aus Kreide, Leinölfirniss und Carbolsäure oder aus Bleiglättpflaster, Wachs und Carbolsäure, befundenen Pflaster theilt Martindale (Pharm. Journ. and Transact. 2. Ser. X, 390) die folgende Vorschrift mit:

Olivenöl 12 Volumtheile	$=13^1/_3$	Gewichtstheil.
Bleiglätte, fein präparirte,	$=12$	„
Wachs	$=3$	„
Krystallisirte Carbolsäure	$=2^1/_2$	„

deren Vereinigung auf folgende Weise geschieht: Man erhitzt zuerst die Hälfte des Olivenöls über gelindem Feuer, setzt die gesammte Bleiglätte allmälig hinzu, fährt mit dem Erhitzen unter stetem Umrühren fort, bis die Masse eine dicke und etwas steife Consistenz bekommen hat, fügt nun die andere Hälfte des Olivenöls hinzu, erhitzt wiederum unter stetem Umrühren weiter, bis dieselbe Consistenz erreicht worden, lässt dann das Wachs damit zusammenschmelzen, entfernt vom Feuer, mischt die Carbolsäure gleichförmig hinein und stellt gut verschlossen ruhig zum Absetzen der nicht gebundenen Bleiglätte, von der endlich das Pflaster abgegossen wird. Es kann auf Calico in gewöhnlicher Weise oder mit einer Maschine beliebig dick ausgestrichen, sowie auch zu Stangen ausgerollt werden, und behält in zinneren Büchsen für lange Zeit seine Wirksamkeit.

Dadurch, dass bei der Behandlung des Olivenöls mit der Bleiglätte kein Wasser zugesetzt wird, erreicht die Substanz dieses Pflasters gerade die plastische Beschaffenheit, welche für diesen Zweck so sehr geeignet befunden worden ist, indem sich kein eigentliches Bleiglättpflaster bilden konnte, sondern, wie Feldhaus (Jahresb. für 1860 S. 127) so schön gezeigt hat, nur ein Gemisch der Verbindungen von Bleioxyd mit Lipyloxyd und mit den fetten Säuren des Oels.

Noch besser soll sich für diesen Endzweck ein Pflaster eignen, welches wir zur Unterscheidung

Emplastrum Laccae antisepticum nennen können, und welches einfach dadurch erhalten wird, dass man 9 Theile zerkleinerten Schelllack mit 1 Theil krystallisirter Carbolsäure unter angemessenem Rühren bis zur gleichförmigen Vereinigung gelinde erhitzt und nun noch 2 Theile krystallisirter Carbolsäure innig damit vermischt. Das Pflaster wird dann auf ausgespanntem Mousselin mit der Maschine zu einer etwa $^1/_{50}$ Zoll dicken Schicht ausgestrichen, die Oberfläche mit einer Lösung von 1 Theil Guttapercha in 30 Theilen Schwefelkohlenstoff schwach überfeuchtet, der Schwefelkohlenstoff davon abdunsten gelassen, und das nun fertige Pflaster über einander gerollt in zinnernen Büchsen verwahrt. Der dünne Ueberzug von Guttapercha verhindert das Ankleben an die Haut, lässt aber die Carbolsäure zu ihrer Wirkung leicht durch.

Zur Verhinderung des Verschiebens wird das aufzulegende Stück Pflaster ringsum mit Heftpflaster, dem 1 Procent Carbolsäure zugesetzt worden, versehen.

Mit weniger als 25 Procent Carbolsäure wird dieses Pflaster zu brüchig, will man es aber schwächer haben, so kann man auch nur halb so viel davon anwenden und die andere Hälfte durch Alkohol ersetzen.

5. Emulsiones. Emulsionen.

Für die Bereitung der *Oel-Emulsionen* gibt Nougaret (Journ. de Pharm. et de Ch. 4. Ser. IX, 48) das folgende einfachere Verfahren an:

Man bringt in einem völlig trocknen Glase 30 Grammen des verlangten fetten Oels (z. B. Ricinusöl) und 5 Grammen fein pulverisirtes arabisches Gummi zusammen, schüttelt bis zur gleichförmigen Vermischung, fügt 30 Grammen Mandelsyrup und 10 Grammen Wasser hinzu, schüttelt damit etwa 2 Minuten lang kräftig durch einander und setzt dieses Schütteln fort, während das für die Emulsion verlangte Wasser in Pausen und allemal zu höchstens 10 Grammen hinzugebracht wird, und in 5 Minuten ist die Emulsion sicher fertig hergestellt.

Diese Emulsirung soll auch eben so gut mit Mandelöl, Copaivabalsam und anderen Substanzen dieser Art gelingen. Das Glas dazu muss jedenfalls trocken seyn, damit das Gummipulver nicht an die feuchten Wände klebt.

Das Verfahren verdient insofern besonders alle Beachtung, als dabei kein Mörser nöthig wird.

6. Extracta. Extracte.

Extract-Ausbeuten. In seiner Praxis hat Kohlmann (N. Jahrbuch der Pharmac. XXXI, 32) die Quantitäten der wichtigsten spirituösen und wässrigen Extracte bestimmt, welche bei ihrer vorschriftsmässigen Bereitung aus den sie betreffenden Materialien nach Procenten erhalten werden. Für die spirituösen Extracte verfolgte er die Vorschriften der Pharmacopoea Germaniae und, wo dieselbe nicht ausreichte, die der Preussischen und Sächsischen Pharmacopoe. Die Vorschriften der Pharmacopoea Germaniae hat er im Allgemeinen als ganz vortrefflich befunden, und wünscht er nach seinen Erfahrungen nur bei 3 Extracten: Extractum Chinae spirituosum, Extractum Guajaci spirituosum und Extractum Lupuli spirituosum eine dahin gehende Verbesserung einzuführen, dass man sie trocken und pulverförmig herstellen lasse: bei dem *ersteren*, weil es in Extractconsistenz stets schimmlig werde; bei dem *zweiten*, weil es gar keine Extractconsistenz gestatte, und weil man gezwungen sey, dasselbe von Zeit zu Zeit mit etwas Spiritus zu erwärmen, um es in Teigconsistenz zu erhalten, und das *dritte*,

weil es ebenfalls kein geschmeidiges Extract werde, sondern als erdige Masse auftrete.

In der folgenden Uebersicht betreffen die den Extracten nachgesetzten Zahlen die Procente derselben aus ihren Materialien:

1. *Geistige Extracte:*		2. *Wasser-Extracte:*	
Extr. Absinthii	18,00	Extr. Absinthii	27,50
„ Aconiti e Tub.	28,33	„ Aloes	53,38
„ Arnicae flor.	28,00	„ Card. bened.	31,36
„ Aurantiorum	27,33	„ Cascarillae	7,33
„ Calami	25,00	„ Centaur. min.	34,00
„ Cannabis ind.	13,33	„ Chinae fr. p. spiis.	12,70
„ Chamomillae	25,00	„ „ „ „ Consist. Mellis	33,33
„ Chinae	18,21	„ Dulcamarae	25,55
„ Colocynthidis	9,82	„ Jugland. fol.	25,00
„ Columbo	9,97	„ Jugland. fruct.	41,66
„ Jugland. fol.	23,61	„ Gentianae	45,00
„ Guajaci	14,00	„ Glycyrrhizae	29,16
„ Helleb. virid.	15,79	„ Graminis	27,00
„ Lupuli sicc.	13,20	„ Helenii	41,66
„ Millefolii	27,44	„ Marrubii	25,33
„ Pimpinellae	23,33	„ Millefolii	36,00
„ Polygalae	39,16	„ Opii	47,56
„ Rhei	51,72	„ Ratanhae	8,08
„ Sabinae	22,22	„ Rhamni frang.	28,00
„ Sarsaparillae	8,61	„ Rhei	50,00
„ Scillae	66,66	„ Salicis	19,88
„ Secalis cornuti	11,00	„ Saponariae	55,00
„ Strychni in Mass. pil.	11,33	„ Sennae	30,66
„ „ siccum	9,5	„ Strychni	14,06
		„ Taraxaci	35,00
		„ Trifol. fibr.	36,33

Aus frischen Vegetabilien bekam er ferner die folgenden Extractmengen nach Procenten:

Extr. Absinthii	28,39	Extr. Digitalis	7,40
„ Belladonnae	2,10	„ Ferri pom.	7,56
„ Chelidonii	3,10	„ Hyoscyami	2,12
„ Conii mac.	2,61		

Aus *Canthariden* bekam er endlich 12,5 Procent eines ätherischen Extracts von Mellago-Consistenz.

Im Allgemeinen bemerkt er dazu ganz richtig, dass die Ausbeuten an Extract durch vielerlei Veranlassungen (ungleiche terrestrische und cosmische Einflüsse auf die Pflanzen, Zeit der Einsammlung und ungleicher Trocknungsgrad derselben, mehr oder weniger wiederholtes Extrahiren, schärferes oder schwächeres Auspressen etc. etc.) sehr variiren könnten.

Extracta narcotica sollen nach der Oesterreichischen Pharmacopoe auf die Weise bereitet werden, dass man die *frischen* nar-

kotischen Kräuter fein zerquetscht, dann mit ihrer gleichen Gewichtsmenge 80volumprocentigen Alkohol vermischt, den Auszug nach 24stündiger Maceration auspresst, klärt, dann zur Wiedergewinnung des Alkohols destillirt und nun auf einem Wasserbade bis zur Trockne verdunstet.

Král (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins VII, 41) erklärt diese Bereitung für sehr schwerfällig, zumal wenn man grössere Mengen von den narkotischen Kräutern, wie z. B. 100 Pfund, in dieser Weise zu bearbeiten habe, weil dann in Folge der eigends dazu anzuschaffenden grösseren Gefässe etc. die Ausbeute an Extract in keinem Verhältniss zu dem Aufwand an Kosten, Material und Mühe stehe, und er glaubt daher die folgende von ihm erprobte Bereitungsweise dafür empfehlen zu dürfen:

Man zerstampft das frische Kraut mit einem Zusatz von 3 Unzen Wasser auf je 1 Pfund Kraut im Marmormörser zu einem Brei, presst den Saft scharf aus, lässt ihn 8 bis 10 Stunden lang im Keller sedimentiren, erhitzt ihn nach dem klaren Abgiessen auf dem Dampfbade 4 bis 5 Minuten lang bei +75° und lässt ihn im kühlen Keller 6 bis 10 Stunden lang ruhig stehen. Dann wird er auf ein dichtes Seihetuch gebracht und die klar ablaufende Flüssigkeit in einer Porcellanschale auf einem Dampfbade bei einer +70° nicht übersteigenden Temperatur bis zur dicken Syrupconsistenz verdunstet und erkalten gelassen, worauf man dieses syrupdicke Extract mit der 1½fachen Volummenge höchst rectificirtem Alkohol genau vermischt, 4 oder mehrere Tage lang damit digeriren lässt und das Ungelöste dann abscheidet.

Während dem wird das auf dem Colirtuche gebliebene Coagulum noch feucht für je 1 Pfund mit 1½ Pfund 80volumprocentigen Alkohol in einer Flasche digerirt, der Auszug dann abcolirt und ausgepresst.

Beide Alkohol-Flüssigkeiten werden vermischt, filtrirt, der Alkohol davon abdestillirt und das rückständige Extract bis zur geeigneten Consistenz weiter eingedampft (zweckmässig im Vacuo, wo eine Einrichtung dazu zu Gebote steht).

Wenn man 1 Theil dieses Extracts mit 4 Theilen Zuckerpulver, oder mit 3 Theilen Zuckerpulver und 1 Theil Süssholzpulver oder Milchzucker oder Gummi arabicum verreibt und das Gemisch in mässiger Wärme auf einem Dampfbade völlig austrocknet, so soll man ein in gut verstopften Gläsern vollkommen trocken bleibendes Präparat erhalten.

Extractum Secalis cornuti. Als Romans bei der Bereitung dieses Präparats das Wasserextract vom Mutterkorn mit Alkohol vermischt und vorschriftsmässig ruhig gestellt hatte, fand er an den Seitenwänden des Glases Krystalle abgesetzt, deren Quantität vom Mutterkorn etwa 3 Procent betrugen, und welche er an Attfield (Pharmac. Journ. and Transact. 2. Ser. X, 513) zur Untersuchung übergab, und hat dieser gefunden, dass sie aus neutralem *schwefelsaurem Kali* bestanden. Dieses Resultat erscheint nach

unseren bisherigen Erfahrungen wohl sehr unerwartet, denn das Salz, was Flückiger (Jahresb. für 1865 S. 193) unter ähnlichen Umständen bekam, enthielt wohl etwas Schwefelsäure und Ammoniak, bestand aber grösstentheils aus phosphorsaurem Natron, und würde es demnach scheinen, wie wenn das Mutterkorn mehr, wie irgend ein anderes Pflanzenerzeugniss seine mineralischen Bestandtheile wechseln könnte (vrgl. S. 27 dieses Berichts).

Extractum Stillingiae oleosum will ich ein ölförmiges Extract aus der Wurzel von der Stillingia silvatica L. (einer in Carolina und Florida vorkommenden Euphorbiacee) nennen, welches von amerikanischen Aerzten häufig unter dem Namen *Oil of Stillingia* angewendet wird und daher auch unter anderen in das von Dr. King edirten „American Dispensatory" aufgenommen worden ist. An die Bereitungsweise hatte Dr. King die Bemerkungen geknüpft, dass die frische Wurzel eine grössere Ausbeute gewähre, wie die trockne, dass aber auch das aus der trocknen Wurzel bereitete Präparat den specifisch wirksamen Bestandtheil, wiewohl ein wenig vermindert, enthalte, und an einer anderen Stelle, dass die trockne Wurzel fast oder ganz unwirksam sey. Den hierin offenbar liegenden Widerspruch hat nun Saunders (Proceedings of the American Pharmac. Association 1868 S. 460) aufgefasst und durch Versuche aufzuklären gesucht, um so mehr, als das Präparat im Handel, wie er nachweist, häufig schlecht oder unrichtig bereitet und selbst verfälscht oder ganz falsch vorkomme.

Er nahm eine getrocknete, hierauf zerstampfte und dann fast 1 Jahr lang der Luft und dem Licht ausgesetzt gelegene Stillingiawurzel, liess sie zu einem möglichst feinen Pulver präpariren, dasselbe in einem Verdrängungs-Apparate mit Alkohol durchfeuchtet 24 Stunden lang maceriren und nun frischen Spiritus bis zur hinreichenden Erschöpfung deplacirend durchgehen. Der Rest des Auszugs wurde schliesslich mit Wasser aus dem gesammten Wurzelpulver verdrängt. Wurde nun von dem gesammten Auszuge im Wasserbade der Spiritus abdestillirt, so bekam er aus 5 Pfund des Pulvers 6¹/₄ Unze eines so dicken Präparats, dass es mit einer Unze Alkohol verdünnt werden musste, und dann doch noch dickflüssiger war wie das im Handel, sowie es auch die besten Proben desselben übertraf. Es besass den Geruch und den eigenthümlichen scharfen Geschmack der Wurzel im hohen Grade, und war schon eine sehr geringe Menge davon im Stande, ein stundenlanges Brennen im Schlunde hervorzurufen, wie solches das wahrscheinlich aus der frischen Wurzel bereitete des Handels nicht erreichte. Aus Mangel an der frischen Wurzel war er leider nicht im Stande, das Präparat zur Vergleichung selbst regelrecht herzustellen, aber in Folge der obigen Resultate gegenüber denen, welche er bei der Prüfung von Proben aus dem Handel bekam, hat Saunders doch wohl ein Recht, die Selbstbereitung aus der trocknen, Jedermann zu Gebote stehenden Wurzel überhaupt zu empfehlen. So erhielt er ein derartiges sehr ätherhaltiges Präpa-

rat aus dem Handel, welches nach seiner Prüfung aus dem festen Alkoholextract der Stillingiawurzel darzustellen seyn würde, wenn man 76 Grains davon in 6—7 Drachmen Alkohol auflöste und so viel Aether zufügte, dass das Liquidum 1 Unze beträgt. Ueberhaupt ist Saunders der Meinung, dass die eklektischen Heilmittel für den Handel mehr, wie alle anderen Präparate, verfälscht würden.

Succus Liquiritiae. Nachdem Martin (Journ. de Pharmac. d'Anvers XXIV, 411) daran erinnert hat, wie der *Lakriz* zu wohl bekannten Zwecken von den Fabrikanten mit Mehl und Stärke versetzt, resp. verfälscht werde und wie man diese Körper darin erkennen kann, fügt er eine von ihm neu entdeckte eben so sinnreiche als in der That allein nur aus Gewinnsucht gemachte Verfälschung hinzu, nämlich mit zum unfühlbaren Pulver zerstossener und zerriebener *Holzkohle*.

Ein Zusatz von Mehl und von Stärke ist bekanntlich schon immer gemacht worden, damit der Lakriz an der Luft nicht feucht werde, und kann daher nur erst von da an ein Betrug genannt werden, wo mehr zugesetzt wird, als zur Erreichung jenes Zwecks erforderlich ist (Jahresb. für 1845 S. 190). Man erkennt diesen Zusatz darin leicht, wenn man den Lakriz deplacirend mit kaltem Wasser erschöpft und den schleimigen Rückstand unter einem Mikroscop betrachtet und Stärkekörnchen darin aufsucht, oder wenn man ihn mit Wasser auskocht und zu dem Filtrat etwas Jod setzt.

Ein Zusatz von Kohlenstaub hat gar keinen anderen Zweck als Betrug und muss dadurch das Präparat erst recht schwarz werden, wenn es solches nicht schon bei der Bereitung geworden ist. Hat eine solche Verfälschung stattgefunden, so erhält man beim Erschöpfen zuerst mit kaltem und dann mit heissem Wasser immer einen kohlschwarzen Rückstand, und will Jemand diesen damit beschönigen, dass er von zu starker oder zu langer Erhitzung beim Einkochen des Süssholzauszugs entstanden sey, so braucht man ihn nur mit Kalilauge zu kochen, worin er sich dann mit schwarzer oder schwarzbrauner Farbe auflösen würde, während er, wenn er Kohlenstaub enthält, stets schwarz bleibt. Auch kann man den schwarzen Rückstand mit starker Salpetersäure kochen und man wird ebenfalls schwarzen Kohlenstaub als dadurch unzerstörbar zurückbehalten.

So wie der Lakriz aus Calabrien versendet wird, ist er schwarz, hart, brüchig, auf dem Bruch glänzend, im Geschmack zuckerartig süss und nur wenig kratzend und sehr geachtet; verlässt er Sicilien, so trägt er die Marken *Cassano* oder *Pignatelli* und zeigt sich in kaltem Wasser fast völlig auflöslich; nach seiner Ankunft in *Bayonne* oder *Marseille* wird er hier auf den Lagern so verfälscht, dass er sich in Wasser nur noch zur Hälfte auflöst, und nach der Ankunft in Paris wird die Verfälschung in den Laboratorien der Specereihändler noch in so weit fortgesetzt und vollendet, dass Wasser daraus nur noch $^1/_3$ seines Gewichts davon auflöst.

Extractum Lactis. Der im vorigen Jahresberichte S. 408 besprochenen Fabrik von *Milchextract* oder condensirter Milch in der Schweiz hat eine Gesellschaft zu Kempten in Baiern eine neue angeschlossen, worin die Milch aus den Alpengegenden von Baiern verwendet wird, welche an Güte und Arom der schweizer Milch nicht nachstehen soll. Die Vermischung mit Zucker und Verdunstung im luftverdünnten Raume geschieht eben so, wie in dem Etablissement der Schweiz, und der Stuttgarter Agent Löflund (Buchn. Repert. XVIII, 47) gibt über das hier daraus erzielte Product an, dass die chemischen Untersuchungen desselben von Jaquemin, Werner und Bock sehr günstige Resultate herausgestellt hätten, und dass z. B. die Analyse von Werner die folgende Mischung nach Procenten herausgestellt habe:

Butterfett	13,14	Milchzucker	17,93
Casein	12,21	Rohrzucker	24,11
Albumin	7,93	Lösliche Salze	2,14
Wasser	20,81	Unlösliche Salze	1,73

Löflund ist der Ansicht, dass dieses Milchextrat nächst dem anerkannten Malzextract das beste Nahrungsmittel für Säuglinge und Kranke sey, und dass es auch in Kinderstuben und in dem Haushalt von Junggesellen, die ihren Caffee selbst kochten, sehr willkommen seyn werde, zumal man dasselbe in geschlossenen Büchsen jahrelang unverändert erhalten könne, wenn auch der Preis etwas höher komme, wie der von gewöhnlicher Milch, wobei aber nicht zu vergessen sey, dass man den Zucker beim Gebrauch zu Caffee etc. mit im Kaufe habe.

Aus Angaben von Vogel (Buchn. Repert. XVIII, 106) über das Milchextract habe ich in Folge der früheren und der obigen Mittheilungen nur hervorzuheben, dass die Gesellschaften in der Schweiz und in Kempten seiner Ansicht nach ganz übereinstimmende Präparate liefern, und dass er Versuche in Anregung bringt, ob man den Rohrzucker darin nicht eben so zweckmässig durch den weniger süssschmeckenden Traubenzucker ersetzen könne, da der so sehr süsse Geschmack Manchem widrig sey, wiewohl wenig Aussicht dazu vorhanden wäre, nachdem Bolley in der Fabrik zu Cham erfahren habe, dass nur mit Rohrzucker ein ganz tadelfreies Präparat erzielt werden könne. — Im Uebrigen hat Vogel die Angabe von Lefort bestätigt, dass die Kuhmilch auch Harnstoff enthält, von dem er in 10 Liter derselben 0,8 bis 1,2 Grammen fand. Er suchte daher diesen Harnstoff auch in dem Milchextract und stellte dasselbe auf 10 Liter frischer Milch berechnet auch wirklich 0,96 Grammen Harnstoff heraus.

Extractum Carnis. Aus den Nummern vom 2. u. 3. September 1868 einer unter dem Titel „The Standart and River Plate News" in Buenos Ayres erscheinenden Zeitschrift hat Buchner (N. Repert. XVIII, 1—22) einen sehr interessanten Artikel in deutscher Sprache mitgetheilt, welcher das auf Liebig's Veranlassung von Giebert zu *Fray Bentos* in Uruguay errichtete Etablissement

zur Fabrikation von *Fleischextract* sowohl in seiner Entstehung und wahrhaft grossartigen Einrichtung, als auch in seinem allseitigen industriellen Betriebe ganz speciell beschreibt. Wir erfahren daraus nicht allein, dass darin täglich 500 Ochsen geschlachtet werden (Jahresb. für 1868 S. 413), wie und in welcher Menge daraus das Fleischextract gewonnen wird, sondern auch auf welche Weise alle übrigen Theile derselben (Häute, Fett etc.) zu technischen Zwecken verwerthet werden, und wie den gegenwärtigen Anforderungen aller dieser Producte entsprechend das Etablissement noch fortwährend erweitert werden muss, so dass man selbst schon ein zweites in *Gualeguaychu* zu gründen angefangen hat. Man wird diese Mittheilung mit grossem Interesse lesen, aber wegen ihres grossen Umfangs, und weil sie keinen kürzeren Auszug gestattet, kann darüber hier nicht weiter referirt werden.

Enders (Archiv der Pharmac. CLXXXVII, 215) hat das Fleischextract, welches zu Sydney in Australien von Touth fabricirt und über London auch häufig in unseren Handel gesetzt wird, vergleichend mit dem Liebig'schen oder amerikanischen Fleischextract auf den Gehalt an Wasser, Aschenbestandtheilen und in Alkohol löslichen Substanzen geprüft, um dadurch ausser Geruch und Geschmack die von Liebig aufgestellten Anhaltepunkte für die Beurtheilung des Werths (Jahresb. für 1866 S. 354) zu gewinnen, und er hat dabei sehr abweichende Resultate erhalten, sowohl von dem amerikanischen Extract als auch von den Resultaten, welche Miller und Wimmel bei dem australischen Extract erhalten haben, wie folgende Uebersicht ausweist, worin das erste Resultat das amerikanische und die 3 letzteren das australische Extract betreffen und zwar nach Procenten:

	Enders	Enders	Miller	Wimmel
Wasser	32,53	21,34	12,17	12,72
Asche	12,83	21,66	23,52	22,51
In Alkohol lösliches	36,02	57,72	68,83	69,05

Enders vermag die grosse Differenz nicht zu erklären und nimmt jedenfalls an, dass diese Proben nicht von einerlei Bereitung herrührten. — Wie aber auch die Bestandtheile in dem amerikanischen Extract variiren können, zeigen die im Jahresberichte für 1867 S. 387 mitgetheilten Analysen von 11 Portionen des amerikanischen Extracts, bei denen man die Liebig'schen Forderungen sehr verschieden innegehalten erblickt. Allein wird daher, wenn alle diese Proben echt und unverfälscht waren, durch obige Bestimmungen noch keine sichere Beurtheilung gewonnen. —

Im Uebrigen macht Enders noch darauf aufmerksam, dass das Fleischextract auch Kupfer- und besonders Zinn-haltig werde, wenn es, wie früher, in Blechbüchsen in den Handel komme.

Hager (Pharmac. Centralhalle X, 27) hat 3 Fleischextractproben (ein Neuholländisches, ein Liebig'sches Südamerikanisches und ein im Pharmaceutischen Laboratorium mit destillirtem Wasser bereitetes Extract) in verschiedenen Richtungen einer chemi-

schen Prüfung unterworfen, und in Folge derselben fordert er von einem guten und unverfälschten Fleischextract:

1. Dass eine Lösung desselben in Wasser mit Gerbsäure einen Niederschlag hervorbringe, der nach dem Auswaschen und Trocknen nicht mehr als 1/5 von dem Gewicht des Extracts beträgt.

2. Dass die Lösung des Extracts in Wasser mit salpetersaurem Silberoxyd nicht mehr Chlorsilber liefert, als höchstens 8 Procent von dem Extract.

In sofern warnt Hager die Fabrikanten, kein anderes als destillirtes Wasser bei der Bereitung anzuwenden, weil nach Anwendung von Brunnenwasser die Menge von Chlorsilber grösser ausfalle und sie dadurch in den Verdacht kommen könnten, das Extract mit Kochsalz versetzt zu haben.

3. Dass Alkohol von 0,833 spec. Gewicht von dem Extract so viel aufnehme, dass der getrocknete Rückstand 25 bis 27 Procent davon betrage.

4. Dass es bei einem 2tägigen Austrocknen auf dem Wasserbade nicht über 22 Procent Wasser verliere.

5. Dass die Lösung des Extracts in Wasser sauer reagire, salzig schmecke, und auf eine alkalische Kupferlösung nicht reducirend einwirke.

Ueber den *Werth* und die *Bedeutung* des Fleischextracts haben endlich weitere und eben so interessante wie ausführliche kritische Erörterungen stattgefunden, zwischen einerseits Liebig (J. v. Liebig: Om Köttextraktets värde och betydelse. Genmäle till Prof. A. Almén. Götheborg 1868.) und anderseits Almén (Upsala Läkareförenings Förhandlingar IV, 224—244), worauf ich hier nur hinweisen kann.

7. Gelatinae medicatae in lamellis.

Mit diesem Namen bezeichnet Prof. Almén in Upsala (Upsala Läkare-Förenings Förhandlingar IV, 157—200 und 400) eine in allen pharmaceutischen Beziehungen von ihm erforschte und offenbar allgemein beachtenswerthe Arzneiform, in welche zahlreiche, namentlich starke Arzneimittel eben so einfach und billig, wie genau dosirt und haltbar zu bequemen inneren und äusseren Anwendungen gebracht werden können. Diese Form ist zwar keine ganz neue, sondern sie hat in den von Hart (Jahresb. f. 1865 S. 191) mit Atropin und Physostigmin (Eserin) und darauf, wie Fristedt bei einer über Almén's Arbeit gepflogenen Discussion nachweist, in den mit denselben Stoffen sowie mit Morphin, Ergotin, Jodkalium und Bromkalium imprägnirten Gelatin-Plättchen, welche von Moore und Savory auf die Pariser Ausstellung gebracht worden waren, ihre ersten Glieder aufzuweisen; aber davon hatte Almén, als er seine Versuche begann, noch keine Kunde gehabt, und jedenfalls gebührt ihm das grosse Verdienst, dass er diese Form auf eine sehr grosse Anzahl der wichtigsten Heilmittel ausgedehnt, ihre

Zweckmässigkeit in der medicinischen Praxis demonstrirt, die Bereitungsweise derselben gründlich erforscht und beschrieben, und sie dadurch sowohl der bisherigen geringen Beachtung als auch der Bedeutung von Geheimmitteln und Specialitäten entzogen hat. Man wird durch sie auch wohl an die mit Atropin und Physostigmin imprägnirten Papierquadrate (Jahresb. für 1863 S. 56) und an die sogenannten Gallertkapseln (Jahresb. für 1851 S. 153) erinnert, aber beide Formen sind doch sehr wesentlich von dieser neuen Form verschieden, welche vollkommen geeignet erscheint, die erstere ganz zu verdrängen und die Gallertkapseln auf nur solche Heilmittel zu beschränken, welche flüssig, flüchtig und überhaupt mit Leim zu keiner festen gleichförmigen Masse vereinbar sind (wie z. B. Copaivabalsam, Terpenthin). Die

Bereitung dieser neuen Arzneiform kommt nämlich im Allgemeinen darauf zurück, dass man Leim in warmem Wasser löst, der Lösung das gewünschte Heilmittel gleichförmig incorporirt, dieselbe nun in der Art auf eine ebene glatte Fläche ausgiesst, darauf erstarren und trocknen lässt, und in kleine dünne quadratische Plättchen theilt, dass diese nicht allein gleich gross und dick sind, sondern auch eine gleiche Menge von dem Arzneistoff einschliessen, was auszuführen allerdings einige Uebung zu erheischen scheint, aber doch leicht und sicher zu erlernen ist, wenn man dabei nach folgender Vorschrift den nöthigen Apparat dazu herstellt und damit operirt:

Man verschafft sich eine völlig ebene, dicke und nicht leicht zerbrechbare, länglich 4eckige Glasplatte, und befestigt oben auf den 4 Enden derselben 4 etwa 1 Linie hohe und gleich dicke Glasstreifen so mit Wachs oder besser und dauerhafter mit einem fest ankittenden Harzlack, dass sie einen 4eckigen, ringsum völlig an einander und auf die Glasplatte schliessenden Rahmen bilden, und die von diesem begrenzte innere Glasfläche 6 Decimalzoll breit und 12½ Zoll lang ist, somit einen länglich 4eckigen Flächenraum von 75 Quadratzoll besitzt. Die so erzielte Glasfläche kann dann bis oben an den Rand des Rahmens 275 Cub. Centimeter von der Leimlösung aufnehmen, aber bei der Bereitung der Arzneiformen bringt man, wie weiter unten folgt, nur 233 C. C. (etwa 8 Unzen) von derselben hinein. Die auf der Glasplatte innerhalb des Rahmens eingetrocknete und mit dem Arzneistoff imprägnirte Leim-Lamelle muss in 300 gleich grosse und völlig quadratische Plättchen getheilt werden, so dass jedes derselben ½ Zoll breit und ½ Zoll lang ist. (Dabei habe ich zu bemerken, dass hier schwedisches Zollmaass zu verstehen ist, welches in anderen Ländern mit dem darin üblichen äquilibrirt werden muss, um Plättchen von derselben Dicke und denselben Dimensionen, wie Almén, zu erzielen. Eine ganze Lamelle, welche ich der gütigen Mittheilung des Herrn Almén verdanke, zeigt z. B. nach Hannoverschem Maass nur eine Länge von 11½ Zoll und dagegen eine Breite von 8½ Zoll, und daher der Länge nach gezählt 20 und der Breite nach gezählt 15 Reihen, zusammen also 300 durch Linien zum Abschnei-

den angedeutete gleich grosse und völlig quadratische Plättchen, und es ist leicht einzusehen dass, wenn man der Glasfläche eine andere Grösse geben und die darauf von einerlei Quantität der Leimlösung getrocknete Lamelle ebenfalls in 300 gleiche quadratische Plättchen theilen würde, ein jedes derselben entsprechend dünner oder dicker und damit zugleich auch grösser oder kleiner in beiden Flächen-Durchmessern ausfallen müsste). Die Theilung der Leimlamelle kann natürlich auf mehrfache Weise erzielt werden, aber am einfachsten, zweckmässigsten und für alle auf einander folgenden Operationen unveränderlich vorliegend wird sie nach Almén erreicht, wenn man die Glasplatte selbst, ehe der Glasrahmen darauf mit Lack befestigt wird, auf ihrer Oberfläche so mit feinen und sich durchkreuzenden Rillen ausstattet, dass die getrocknete Lamelle damit gezeichnet aus der Form kommt, und man dieselbe also (den Briefmarken-Bogen ähnlich) nur den Linien folgend der Länge und Quere nach mit einer scharfen Scheere zu durchschneiden hat, um die 300 dünnen 4eckigen Plättchen von gleicher Form und Grösse zu erhalten. Die Rillen in der Oberfläche der Glasplatte werden leicht erzeugt, wenn man dieselbe und die inneren Wände des Rahmens mit einer geschmolzenen Mischung von Wachs und Terpenthin, die beim Erkalten nicht spröde sondern plastisch wird, angemessen dünn und gleichförmig überzieht, mit der Spitze eines Glassplitters in die erstarrte Wachsmasse bis auf das Glas der Länge und Quere nach so viele gerade und von einander gleich weit entfernte Rillen eingravirt, dass dadurch 300 gleich grosse quadratische Felder auftreten, dann die Glasplatte umkehrt und über einen gleich geformten Kasten von Bleiblech legt, worin sich eine Flusssäure entwickelnde Mischung von Flussspath und Schwefelsäure befindet, welche man gelinde erwärmt. Nach etwa $^3/_4$ Stunden sind dann die auf der Glasscheibe entblössten Linien hinreichend tief eingeätzt und zeigen sich dieselben, wenn man nun die Wachsmasse abschabt und den Rest derselben völlig mit Benzin entfernt. Es ist klar, dass die auf einer solchen Glasfläche getrockneten Leimlamellen durch die Rillen auf der Unterseite erhabene und auf der Oberseite entsprechend vertiefte Linien bekommen haben, denen folgend man sie leicht und sicher durchschneiden und dadurch in 300 gleich grosse und völlig quadratische Plättchen theilen kann. Um den Apparat gegen Zerstossen und sonstiges Zerbrechen zu bewahren, kann man ihn in einen Rahmen von Holz einfassen. Allemal vor dem Eingiessen der präparirten Leimlösung muss die gefelderte Oberfläche der Glastafel, damit die darauf getrocknete Lamelle nicht anklebt, sondern sich leicht abheben lässt, gleichwie auch die inneren Seitenwände des Glasrahmens mit einer möglichst dünnen, auf der Oberfläche völlig ebenen und glatten Schicht von Nierentalg, der durch die lauwarme Leimlösung beim Aufgiessen nicht schmilzt, ohne jede Unterbrechung überzogen werden. Da aber diese Talgschicht, wie dünn man sie auch herstellt, immer reichlicher in die Rillen als auf die glatten Flächen der Glasplatte gelangt, und da-

durch die erhabenen Linien auf der Unterseite der Leimlamelle entsprechend weniger deutlich ausfallen müssen, so ist es bei jeder Anwendung des Apparats sehr zweckmässig ja nöthig, in dem dünnen Talgüberzuge mit einer scharfen Spitze den zu vielen Talg aus den Rillen des Glases zu entfernen, um darauf dadurch, dass man den Talg über der ganzen Glasplatte durch gelindes Erwärmen oberflächlich zum Schmelzen bringt und wieder erstarren lässt, der Oberfläche des Talges überall eine völlige Ebene und Glättung zu ertheilen. Will man die Rillen, welche die vorhin angeführte gleichmässige Theilung der Leimlamelle zu 300 quadratischen Plättchen vorzeichnen, nicht in die Glasplatte selbst mit Flusssäure einätzen, so können sie auch auf die Weise erzielt werden, dass man dieselbe mit einer etwas dickeren, völlig ebenen und glatten Schicht von Nierentalg überzieht (indem man eine dicke Lösung desselben in Benzin mittelst eines Pinsels gleichmässig aufträgt und nach dem Verdunsten des Benzins die Oberfläche des Talgs durch vorsichtiges Schmelzen und Erkaltenlassen ebnet und glättet) und dass man in dieser Talgschicht die Rillen ausprägt, zu welchem Zweck man ein länglich 4eckiges Stück Papier, was genau auf der Glasplatte in den Rahmen passt, der Länge und Quere nach zu 300 gleichen Quadraten liniirt, dann auf die Talgfläche legt und in dieser mittelst einer Bleifeder den Linien folgend die Rillen bis auf das Glas ausdrückt; dieselben scheinen jedoch ihren Zweck nur einmal erfüllen zu können. — In beiden Fällen ist der Apparat zur Bereitung der Gelatinen fertig und vorbereitet.

Almén hat auch versucht, einen solchen Apparat, anstatt von dem zerbrechlichen Glas, sowohl von polirtem Holz als auch von polirtem Zinkblech herzustellen, dieselben jedoch als eben so unpractisch wie nachtheilig für die Arzneistoffe erkannt. Aber dagegen hat er es noch zweckmässiger befunden, wenn man die Glasplatte durch eine dauerhaftere Schieferplatte, wie man sie bekanntlich zu Rechentafeln verwendet, ersetzt und eine solche Rechentafel dazu selbst wählt, deren Schieferplatte dieselbe Grösse wie obige Glasplatte besitzt und eine völlig horizontale und glatte Oberfläche besitzt. Ist dieselbe nicht mit einem Holzrahmen eingefasst, der selbst schon eine dem obigen Glasrahmen gleiche Einfassung mit rechtwinklicher und glatter Innenseite hervorzubringen gestattet, so versieht man sie mit einem anderen, eigends dazu so verfertigten Holzrahmen, der jenen Anforderungen entspricht, und den man eben so, wie die Glasstreifen aufkittet. Die Schieferplatte muss dieselben Dimensionen wie die Glasplatte haben, der Holzrahmen aber um so viel höher seyn, dass der Apparat bei der Anwendung 260 C. C. oder nahe 9 Unzen von der Leimlösung aufnehmen kann, während der Glasapparat bis dahin nur 233 davon aufnimmt. Auf dieser Schieferplatte sind nun auch die erforderlichen Rillen, welche die Leimlamelle in 300 gleich grosse und 4eckige Felder theilen sollen, leichter und direct auf die Weise zu erzielen, dass man sie mit einer dünnen Feile an einem Lineal entlang ziehend bis zur geeigneten Tiefe ausritzt. Ebenso ist auch

eine solche Schiefertafel leichter dünn und gleichmässig mit Nierentalg zu überziehen, weil es in die Rinnen nicht massenhafter als auf der ebenen Fläche eindringt, man also dasselbe nur durch superficielles Schmelzen zu ebnen und zu glätten hat, während man bei den Glastafeln erst vorher noch das zu viele Talg aus den Rillen entfernen muss. Einen solchen Schiefer-Apparat empfiehlt Almén daher ganz vorzugsweise.

Sowohl dieser Schiefer- wie der Glas-Apparat können auch zur Verfertigung von weniger als 300 Plättchen verwandt werden, wenn man die Fläche derselben durch einen aufgekitteten Holzrahmen von gleicher Höhe wie der grössere in geeigneter Weise auf so viele Quadrate beschränkt, als man Plättchen herstellen will.

Will ein Fabrikant, der solche medicinischen Gelatinen im Grossen zum Verkauf bereitet, seinen Namen oder sonstige Markirung auf den Plättchen haben, so kann dies wohl erzielt werden, wenn man dergleichen ebenso, wie die Rillen, auf einigen der quadratischen Felder eingravirt, aber viel einfacher durch Aufdrücken eines erwärmten Siegels auf die fertigen Gelatinplättchen.

Will man nun mit einem solchen Apparat die Leimplättchen bereiten, so muss derselbe selbstverständlich völlig horizontal gestellt werden, damit die eingegossene fertige Leimlösung vor ihrem Gelatiniren die quadrirte und mit Talg überzogene Glas- oder Schieferplatte völlig gleich hoch überfluten kann und folglich die sämmtlichen Leimplättchen nicht blos gleich breit und lang, sondern auch gleichmässig in der Dicke ausfallen.

Bei der Stärke, in welcher Almén die Leimlösung für diesen Zweck zu bereiten lehrt, gelatinirt dieselbe zunächst nach dem Eingiessen in den Apparat beim Erkalten, aber bei der Höhe, die sie darin bekommt, trocknet sie rasch aus zu papierdünnen, glänzenden und, wenn das incorporirte Medicament kein Hinderniss wird, völlig durchsichtigen Lamellen, welche, wenn man sie nach den vorzeichnenden erhabenen Linien auf der Unterseite, denen nach dem Trocknen auf der Oberseite vertiefte Linien entsprechen, durchschneidet, gleich breite und lange, gleich dicke und gleich viel Arzneimittel einschliessende Plättchen liefern, wenn sonst richtig und sorgfältig operirt worden war.

Inzwischen fallen diese Plättchen bei alleiniger Anwendung von Leim zu hart und wie Glas spröde aus, aber diesem Uebelstande kann man, wie Almén ermittelt hat, vortrefflich durch einen geeigneten Zusatz von Glycerin abhelfen, der daher auch bei allen nachher folgenden speciellen Vorschriften gefordert wird. Inzwischen will es mir scheinen, wie wenn die Menge von Glycerin, welche Almén darin fordert, wenigstens für feuchte Localitäten zweckmässig um etwas verringert werden könnte, da die meisten der zahlreichen fertigen medicinischen Gelatinen, welche Herr Prof. Almén mir mitzutheilen die besondere Güte gehabt hat, und welche im Uebrigen als vollendete und ihren Zweck gewiss nicht verfehlende Meisterstücke angesehen werden müssen, die Eigenschaft haben, beim Aufbewahren etwas zu erweichen und

dann, besonders unter Druck, an Papier etc. etwas anzukleben, was gewiss auch noch durch etwas weniger Glycerin völlig zu beseitigen seyn dürfte. Almén hat selbst gefunden, dass dieser Zusatz je nach dem incorporirten Arzneimittel ungleich gross seyn muss, bei zerfliesslichen (wie z. B. Eisenchlorid) nur 15 bis 20, bei anderen dagegen (wie z. B. essigsaurem Morphin, Pflanzenpulvern) 36 bis 125 Tropfen auf die 300 Plättchen.

Als Leim darf nur die feinste ungefärbte Gelatine des Handels angewandt werden, weil die derselben unterstehenden Sorten sämmtlich langsamer und unvollkommener gelatiniren, wenn man sie zu diesem Endzweck in Wasser löst. Für allemal 300 Plättchen sind durchschnittlich 6 Grammen von der feinsten Gelatine anzuwenden, und diese Menge von derselben löst man mit Unterstützung von Wärme sorgfältig in so vielem reinen Wasser, dass die erhaltene Lösung nach Incorporirung des Glycerins und des Arzneimittels für den Glasapparat 230 und für den Schieferapparat 266 C. C. beträgt.

Von der feinsten Gelatine erhält man sogleich eine völlig klare und ungefärbte Lösung, und man kann ihr sofort sowohl das Glycerin als auch den Arzneistoff gleichförmig incorporiren. Ist dieser Arzneistoff ein darin löslicher, so rührt man ihn damit bis zu seiner Lösung durch; ist derselbe aber ein unlöslicher und so specifisch schwerer, dass er sich darin nach sorgfältiger Durchmischung schon mehr oder weniger darin wieder absetzen würde, ehe man die Mischung in den Apparat bringen kann und darf, so muss noch ein verdickendes Emulgens mit zu Hülfe gezogen werden, als welches Almén fein pulverisirtes Gummi arabicum und auch Traganth am zweckmässigsten befunden hat, wenn man davon auf jene Mischung für 300 Plättchen bei leichten Pulvern (Kermes minerale) 0,5 und bei schweren Pulvern (Calomel) 1,5 Grammen zu der emulgirenden Incorporirung l. a. anwendet.

Ist die Leimmischung in dieser Art nun richtig hergestellt, so lässt man sie abkühlen, bis sie nur noch lauwarm ist, und dann in den mittelst einer Wasserwage in völlig horizontale Stellung gebrachten Apparat so umher einfliessen, dass sie nicht auf eine Stelle geräth und hier den Talgüberzug zum Schmelzen bringen kann. Die Mischung breitet sich dann über der ganzen Glas- oder Schieferplatte gleichförmig aus, und ob der Apparat völlig horizontal steht, ersieht man aus der gleichen Höhe, bis zu welcher die zur Ruhe gekommene Flüssigkeit ringsum an der inneren Wand des Rahmens hinaufragt; ist diese Höhe nicht gleich, so muss sie durch Unterschieben von bereit gehaltenen Holzkeilen erzielt werden. Aus diesem Grunde muss daher dem Rahmen ringsum auch eine gleiche Höhe gegeben worden seyn. Die Flüssigkeit ist dann bereits nach 10 Minuten völlig gelatinirt und nach $1/2$ Stunde schon so steif, dass man den Apparat an eine andere Stelle bringen kann, ohne die Gallert darin zu verrücken, und man lässt sie dann darin an einem vor Staub geschützten und nur so warmen Ort austrocknen, dass sie nicht wieder schmelzen kann. Je

langsamer das Trocknen erfolgt, desto schöner die Leimlamelle, und im Durchschnitt erfolgt das Trocknen in 24 Stunden. Haftet an derselben nach dem Herausnehmen eine, jedenfalls kaum nennenswerthe Menge von Talg, so legt man sie auf Papier, bestreicht mittelst einer Feder den anhaftenden Talg mit Benzin und nimmt durch sanftes Aufdrücken mit einem Handtuch die Lösung des Talges weg.

Die sorgfältig hergestellten kleinen Quadrate sind sich einander im Gewicht so gleich, dass auf einer Wage, welche $^1/_{10}$ Gran anzeigt, eine Verschiedenheit darin nicht bemerkt wird. Von weniger sorgfältig hergestellten Plättchen können 75 dünne eben so viel wie 73 dicke wägen, es können aber auch noch grössere oder kleinere Differenzen vorkommen.

An diese allgemeinen Erörterungen über die Natur, Zweck und Bereitung der neuen Arzneiform, welche ich hier möglichst ausführlich abhandeln zu müssen glaubte, reiht Almén nun eine Reihe von speciellen Vorschriften zu Gliedern derselben, bei denen auch vorkommen wird, was man im Vorhergehenden noch vermissen dürfte, und nach denen diese Form leicht auch bei allen übrigen sich für dieselbe eignenden Arzneistoffen verfolgt werden kann, so dass ich sie hier möglichst kurz berühren will, indem ich die für eine jede Bereitung nöthige Leimlösung in Rücksicht auf Bereitung, Quantität und Concentration nach dem Vorhergehenden als bekannt voraussetze.

1. *Gelatina Morphini acetici* scheint wegen ihrer vortrefflichen Beschaffenheit am meisten Aussicht auf allgemeine Anwendung zu haben, zumal man sie leicht von jedem beliebigen Morphingehalt herstellen kann. Zum Vorräthighalten dürfte aber wohl am zweckmässigsten ein Präparat seyn, von dem jedes der 300 Quadratplättchen 0,015 Grammen essigsaures Morphin als gewöhnlichste Dosis enthält. Die Bereitung derselben involvirt nichts besonderes, man löst in der normalen Leimlösung 36 Tropfen Glycerin und, zur Erzielung jener Stärke, 4,5 Grammen essigsaures Morphin auf und lässt sie im Gelatinapparat zu einer Lamelle mit Vorzeichnungslinien zu 300 kleinen Plättchen eintrocknen. Das Präparat ist fast farblos und glasklar. Will man halb so viel Morphinsalz pro Dosis anwenden, so theilt man 1 Quadrat mit einer Scheere in 2 gleiche Theile, am genauesten durch einen schrägen Schnitt von einer Ecke zur andern. Will man die doppelte Dose zur Wirkung bringen, so lässt man 2 Quadrate nehmen etc.

2. *Gelatina Opii depurati* wird erhalten, wenn man der normalen Leimlösung 36 Tropfen Glycerin und 4,5 Grammen Opium depuratum (Extractum Opii aquosum siccum) incorporirt und l. a. 300 Plättchen daraus herstellt, die schön hellbraun und durchsichtig sind und wovon jedes 0,015 Grammen Opiumextract enthält. Ist schön roth und durchsichtig.

3. *Gelatina Opii levantici* bereitet man auf die Weise, dass man der Leimlösung eine sorgfältig emulgirte Mischung von 4,5 Grammen eines 9 bis 11 Procent Morphin enthaltenden Opium-

pulvers, 36 Tropfen Glycerin, etwas Gummi arabicum und wenig Wasser incorporirt und dieselbe dann im Apparate trocknen lässt. Ist bräunlich und trübe, und enthält in jedem Plättchen 0,015 Grammen Opium.

4. *Gelatina Tartari stibiati* stellt Almén so dar, dass er 2,25 Grammen Brechweinstein in der Leimlösung auflöst, der Lösung 45 Tropfen Glycerin zusetzt und im Apparat verdunsten lässt. Jedes der 300 Plättchen enthält 0,0075 Grammen (= $^1/_8$ Gran) Brechweinstein. Die Plättchen sind farblos und durchsichtig, bekommen aber schliesslich weisse Flecke von darin auskrystallisirendem Brechweinstein.

5. *Gelatina Plumbi acetici* entsteht, wenn man der Leimlösung 9 Grammen krystallisirten Bleizucker und 50 Tropfen Glycerin incorporirt und sie dann im Apparat verdunsten lässt. Jedes der 300 Plättchen enthält 0,03 Grammen Bleizucker. Dieselben haben ein sehr schönes Ansehen.

6. *Gelatina Cupri sulphurici* werden erhalten, wenn man der Leimlösung 9 Grammen Kupfervitriol und 40 Tropfen Glycerin incorporirt und sie dann im Apparate trocknen lässt. Jedes Plättchen enthält 0,03 Grammen Kupfervitriol. Diese Plättchen sind schön klar und blaugrün.

7. *Gelatina Ferri sulphurici* durch Incorporiren von 18 Grammen krystallisirtem Eisenvitriol und 90 Tropfen Glycerin dargestellt, so dass jedes durch Trocknen und Theilen erhaltene Plättchen 0,06 Grammen Eisenvitriol enthielt, war klar und hellgrün, nahm aber bald in Folge der Oxydation des Eisenoxyduls eine gelbe Farbe an, welche Oxydation jedoch nur theilweise vor sich zu gehen scheint.

8. *Gelatina Ferri sesquichlorati* wurde durch Auflösen von 9 Grammen krystallisirtem Eisenchlorid und 30 Tropfen Glycerin in der Leimlösung und Verdunsten im Apparat erhalten. Jedes Plättchen enthielt demnach 0,03 Grammen Eisenchlorid. Die Plättchen waren sehr schön, aber an der Luft wurden sie durch die Feuchtigkeit derselben weich, klebrig und unbrauchbar, was durch etwas weniger Glycerin nicht so leicht stattfand aber nicht ganz verhindert wurde.

Wegen ihrer Veränderlichkeit an der Luft erscheint diese Arzneiform für Eisenvitriol und Eisenchlorid eine ungünstige und beschränkte Bedeutung zu besitzen, und noch viel weniger, oder gar nicht, kann eine brauchbare

9. *Gelatina Ferri jodati* dargestellt werden, weil sie zwar bei der Bereitung sehr schön zu werden versprach, aber schon beim Trocknen durch Bildung von Eisenoxyjodid rothbraun wurde.

10. *Gelatina Extracti Belladonnae* wird dagegen sehr leicht, schön und mit grüngelber Farbe durchsichtig erhalten, wenn man der Leimlösung 4,5 Grammen Belladonnaextract und 34 Tropfen Glycerin incorporirt und sie dann im Apparate trocknen lässt. Jedes der 300 Plättchen enthält demnach 0,015 Gr. Belladonnaextract.

11. *Gelatina Extracti Hyoscyami* wird erhalten, wenn man der Leimlösung 9 Grammen Bilsenextract und nur 10 Tropfen Glycerin incorporirt und im Apparat verdunsten lässt. Jedes der 300 Plättchen enthält dann 0,03 Grammen Bilsenextrat. Das Glycerin scheint ganz daraus wegbleiben zu können.

12. *Gelatina Extracti Colocynthidis compositi* kann wegen der nicht völligen Löslichkeit des Extracts nur gleichmässig hergestellt werden, wenn man 9 Grammen des Extracts mit 36 Tropfen Glycerin, etwas Gummi arabicum und Wasser l. a. sorgfältig emulgirt, das Product der Leimlösung incorporirt und diese nun im Apparate eintrocknen lässt. Jedes der 300 Plättchen enthält dann 0,03 Grammen des Extracts.

Zu den folgenden Gelatinen sind nun in Wasser unlösliche Arzneimittel angewandt worden.

13. *Gelatina pulveris radicis Ipecacuanhae* kann ohne Gummi arabicum hergestellt werden, weil die Brechwurzel so viele Stärke enthält dass, wenn man bei der Operation dieselbe in Kleister zu verwandeln sucht, das Pulver in der dann schleimigen Flüssigkeit sich nicht absetzt. Man vermischt daher die Leimlösung mit 100 Tropfen Glycerin, rührt 18 Grammen feines Brechwurzelpulver hinein, setzt das Erhitzen unter stetem Umrühren bis zur Verwandlung der Stärke in Kleister fort, lässt angemessen erkalten und darauf im Apparat eintrocknen. Jedes der 300 Plättchen enthält demnach 0,06 Grammen Brechwurzelpulver. Die Plättchen sind so steif und hart, dass man vielleicht zweckmässiger nicht 100, sondern 130 Tropfen Glycerin anwendet.

14. *Gelatina Infusi Ipecacuanhae* ist ein viel schöneres Präparat wie das vorhergehende und demselben offenbar vorzuziehen, muss aber in der folgenden abweichenden Art bereitet werden: Man übergiesst 18 Grammen *feines* Brechwurzelpulver mit 9 Unzen Wasser von +50° (siedendes Wasser darf man nicht anwenden, weil die Infusion sonst durch Verwandlung der Stärke in der Wurzel zu Kleister unklärbar wird), digerirt bei derselben Temperatur 1½ Stunden lang, filtrirt durch Filterpapier und lässt durch den Rückstand noch so viel warmes Wasser deplacirend gehen, dass das gesammte völlig klare Filtrat 8 oder 9 Unzen beträgt (Almén hat sich überzeugt, dass auf diese Weise alles Wirksame aus dem Wurzelpulver ausgezogen wird, und ist er daher der gewiss richtigen Ansicht, dass das häufig angewandte Infusum Ipecacuanhae nur auf dieselbe Weise bereitet werden müsse und nicht mehr, wie gewöhnlich, durch Uebergiessen der nur zerschnittenen oder contundirten Wurzel mit siedendem Wasser). In dem dann völlig klaren Infusum löst man die 6 Grammen von der festen feinsten Gelatine warm auf, setzt 50 Tropfen Glycerin hinzu und lässt im Apparat verdunsten. Jedes der 300 Plättchen enthält die wirksamen Bestandtheile von 0,06 Grammen Ipecacuanhawurzel.

15. *Gelatina pulveris Ipecacuanhae opiati* (Doveri) wird erhalten, wenn man 4,5 Grammen feines Brechwurzelpulver und 4,5 Grammen pulverisirtes Opium mit 80 Tropfen Glycerin durch Rei-

ben innig zunächst für sich und darauf allmälig mit der normalen Leimlösung emulgirt, das Gemisch unter stetem Rühren zum Sieden erhitzt (wobei die Stärke der Brechwurzel durch Verwandlung in Kleister dasselbe sehr schleimig macht und dadurch das sonst nöthige Gummi arabicum ersetzt) und nach angemessenem Erkalten im Apparate verdunsten lässt. Jede der dann erzielten schönen 300 Plättchen enthält sowohl vom Opium als von der Ipecacuanha 0,015 Grammen. Man kann sie leicht doppelt so stark machen, aber dann muss man nicht 80, sondern 130 Tropfen Glycerin anwenden.

16. *Gelatina Hydrargyri chlorati mitis* s. *Calomelanos* wird wegen der specifischen Schwere des Quecksilberchlorürs nur richtig erhalten, wenn man 4,5 Grammen davon und 1,5 Grammen Traganthpulver mit ein wenig Wasser bis zu einer völlig gleichförmigen Emulsion zusammenreibt, derselben nun allmälig und unter Reiben 55 Tropfen Glycerin und die normale heisse Leimlösung gleichförmig incorporirt und die Mischung nach angemessenem Erkalten und nochmaligem exacten Durchmischen im Apparate verdunsten lässt. Jedes der 300 Plättchen enthält 0,015 Grammen Calomel. Die Plättchen sind undurchsichtig, sehr glänzend, porcellanartig weiss und im Ansehen mit Visitenkarten vergleichbar, und hat sich Almén auch durch Versuche überzeugt, dass der Calomel darin durchaus nicht verändert wird, wovon man wohl das Gegentheil hätte vermuthen können. Diese Gelatina kann auch eben so leicht mit der doppelten Menge von Calomel hergestellt werden, aber dann muss man mehr als 55 Tropfen Glycerin zusetzen. — Das Traganthpulver kann auch sehr zweckmässig durch eine angemessene Menge von Gummi arabicum ersetzt werden, in welchem Falle man 60 Tropfen Glycerin zusetzt, und da die Operation mit demselben weniger umständlich wird, so ist das Gummi dem Traganth vorzuziehen.

17. *Gelatina Hydrargyri jodati rubri* wird völlig homogen und sehr schön (roth?) erhalten, wenn man 1,55 Grammen Quecksilberjodid und 1,5 Grammen Gummi arabicum mit etwas Wasser gehörig emulgirt, die Masse der normalen und mit 55 Tropfen Glycerin versetzten Leimlösung incorporirt und im Apparate austrocknen lässt. Jedes der erzielten Plättchen enthält 0,005 Grammen ($^1/_{12}$ Gran) Quecksilberjodid.

18. *Gelatina Hydrargyri oxydati rubri* kann nicht dargestellt werden, weil sich das Oxyd mit dem Leim zu zähen Klumpen vereinigt, die sich in der Leimlösung nicht gleichförmig vertheilen lassen.

19. *Gelatina Ferri pulverati* wird in derselben Art, wie die Calomel-Gelatina bereitet, aber mit 4,5 Grammen Eisenpulver, 45 Tropfen Glycerin und 1,5 Grammen Traganthpulver. Jedes der 300 Plättchen enthält somit 0,015 Grammen Eisenpulver. Wegen der ungleichen Grösse der Eisenpartikelchen ist es allerdings nicht leicht, das Eisenpulver völlig gleichmässig darin vertheilt zu erhalten, und leistet Gummi arabicum dabei vielleicht bessere Dienste.

Durch das Eisenpulver besitzt die Unterseite der Plättchen einen schönen Metallglanz, aber die Oberseite wegen einer unbedeutenden Oxydation eine gelbbraune Farbe.

Von dem ungleich feineren *Ferrum reductum*, sowie von *Ferrum carbonicum oxydulatum verum*, *Ferrum lacticum* etc. dürften sich, wie Almén vermuthet, wahrscheinlich mit Hülfe von Gummi arabicum schöne und anwendbare Gelatinen herstellen lassen.

20. *Gelatina pulveris foliorum Digitalis* bereitet man durch Emulgiren von so vielem Digitalispulver mit wenig Traganth und Wasser, Incorporiren der Masse in die mit 80 Tropfen Glycerin versetzte Leimlösung und Verdunsten im Apparat, dass jedes der 300 Plättchen 0,03 Grammen Digitalispulver einschliesst. — Gleichwie bei der Ipecacuanha erscheint auch hier eine

21. *Gelatina infusi Digitalis* viel zweckmässiger. Aus 18 Grammen Digitalisblättern bereitet man .l. a. durch Uebergiessen mit 250 C. C. Wasser etc. eine klare und 8 Unzen betragende Infusion, löst darin 6 Grammen der festen feinsten Gelatine auf, setzt 37 Tropfen Glycerin zu und lässt im Apparat austrocknen. Die erhaltenen 300 Plättchen sind gelbbraun, durchsichtig und schön im Ansehen. Jedes Plättchen repräsentirt das Wirksame von 0,06 Grammen Digitalisblättchen, und 2 Plättchen das von $^1/_2$ Esslöffel voll des nach der schwedischen Pharmacopoe dargestellten Infusum fol. Digitalis (1 : 100). — Eine ähnlich bereitete

22. *Gelatina Tincturae Rhei aquosae* erschien, gegenüber den Schwierigkeiten, mit welchen der Apotheker bekanntlich bei der Tinctura Rhei aquosa wegen ihrer leichten Veränderlichkeit stets zu kämpfen hat, eine willkommene Form derselben zu versprechen, erfüllte aber bei einer geeignet erscheinenden Bereitungsweise nicht völlig befriedigend die gehegten Erwartungen; denn als Almén versuchte, in der zweckmässig durch Verdunsten concentrirten und mit Glycerin versetzten Tinctur die erforderliche Menge von fester feinster Gelatine aufzulösen, schieden sich zähe Fäden von einer Verbindung der Gerbsäure oder eines anderen Bestandtheils der Rhabarber mit dem Leim aus, die sich jedoch durch fortgesetztes Erhitzen und Rühren allmälig wieder auflösten, so dass das wieder homogen gewordene Liquidum beim Erkalten gelatinirte und zu einer gleichförmigen und anwendbaren Lamelle im Apparate austrocknete. Da aber dieses Austrochnen sehr langsam erfolgt und die Bereitung der Gelatina sehr umständlich ist, so beansprucht Almén noch genaue Versuche um zu erfahren, ob die so erhaltene Gelatina nicht in einigen Fällen, sey es allein oder zu anderen Mitteln gesetzt, zweckmässige Anwendung finden könnte.

23. *Gelatina Camphorae depuratae* wurde bereitet um zu erfahren, ob sich auch feste und flüchtige Körper in der Gelatina erhalten. Almén zerrieb 4,5 Grammen Campher mit etwas Spiritus zum feinen Pulver, emulgirte dasselbe mit einer geeigneten Menge von Traganthpulver (Gummi arabicum wäre vielleicht besser gewesen) und Wasser völlig gleichförmig, incorporirte die Masse in die mit 80 Tropfen Glycerin versetzte Leimlösung und

liess die Mischung im Apparat verdunsten, wobei er eine schöne gleichförmige Lamelle bekam, deren jedes Plättchen 0,015 Campher einschliessen sollte. Aber bei der Vereinigung beobachtete er einen starken Geruch nach Campher, der beim Eintrocknen sehr schwach wurde und auch nach dem Trocknen noch ein wenig zu bemerken war. War auch die dabei offenbar weggehende Menge von Campher nur sehr unbedeutend, so sieht man doch, dass sich diese Form, wiewohl sie sehr schön hergestellt werden kann, für den Campher weniger gut zu eignen scheint, wie eine gewöhnlich angewandte.

24. *Gelatina Kermes mineralis* wird sehr schön und gleichförmig erhalten, wenn man 4,5 Grammen Kermes mineralis und 0,5 Grammen Traganthpulver mit etwas Wasser gehörig emulgirt, die Masse der mit 45 Tropfen Glycerin versetzten Leimlösung incorporirt und die Mischung im Apparat gelatiniren und austrocknen lässt. Jedes der 300 Plättchen enthält 0,015 Grammen Kermes minerale.

25. *Gelatina Kermes mineralis cum Extracto Hyoscyami* bezweckt die häufige Combination von Kermes minerale und Extractum Hyoscyami in diese neue Form zu bringen und damit zu zeigen, dass auch mehrere auf einmal verordnete Arzneikörper dazu verwandt werden können. Als ein Beispiel dazu rieb Almén nach einem Recept 37,5 Gran Kermes minerale und 150 Gran Bilsenextract zusammen, emulgirte sie mit 24 Gran Gummi arabicum und ein wenig Wasser, incorporirte die Masse in die mit 40 Tropfen Glycerin versetzte Leimlösung, liess dieselbe im Apparate gelatiniren und austrocknen, und er bekam dabei sehr schöne, gleichmässige Plättchen, deren jedes $1/2$ Gran Bilsenextract und $1/8$ Gran Kermes einschloss.

Für die folgenden beiden zu örtlichen Applicationen aufs Auge bestimmten Gelatinen verfertigte Almén einen besonderen, völlig quadratischen und um so viel kleineren Apparat, dass die kleinen Quadrate die Dimensionen erlangen, wie sie zweckmässig angewandt werden können, und zwar einfach in der Art, dass er eine quadratische Glasplatte in der oben angeführten Art mit 4 Glasstreifen mittelst Wachs so einrahmte, dass die davon umgebene Glasfläche genau 25 schwedische Quadratzolle betrug, dann dieselbe mit Talg überzog und in diesem mittelst eines Bleistifts der Länge und Quere nach so viele gleichweit von einander entfernte Rillen auszog, dass dadurch 400 gleich lange und gleich breite Quadratfelder entstanden, deren jedes mithin $1/16$ Quadratzoll gross ist. Entsprechend wurde dazu auch die Leimlösung in geringerer Menge bereitet, nämlich durch Auflösen von 1 Gramm der feinsten Gelatine in 75 C. C. Wasser und Versetzen der Lösung mit 8 Tropfen Glycerin, welche Lösung, wenn nöthig, durch Filtriren völlig klar gemacht werden muss. Für die

26. *Gelatina Atropini sulphurici* löst man nun in derselben 4 Gran schwefelsaures Atropin auf, lässt die Lösung angemessen erkalten und dann in jenem kleineren Apparate gelatiniren und

austrocknen. Die zurückbleibende Lamelle ist dünn wie das feinste Briefpapier, völlig farblos und glasklar. Jedes der 400 Plättchen davon enthält $^1/_{400}$ Gran schwefelsaures Atropin und $^1/_{25}$ Gran Leim, es löst sich sowohl in warmem Wasser als auch in der Thränenflüssigkeit rasch auf, und zur Erweiterung der Pupille ist selbst schon ein Theil eines solchen Plättchens hinreichend.

27. *Gelatina extracti seminis Physostigmatis* wird in demselben Apparate und in gleicher Art, wie die vorhergehende Gelatina, durch Auflösen von 1 Gramm Gelatine, 4 Gran Calabarbohnen-Extract, 8 Tropfen Glycerin in 75 C. C. Wasser etc. bereitet. Jedes der 400 Plättchen enthält demnach $^1/_{400}$ Gran von dem Extract, während das gewöhnliche und durch seine Reizung der Bindehaut im Auge weniger zweckmässige Calabarpapier (Jahresb. für 1864 S. 237) nur $^1/_{240}$ Gran von demselben enthält. Zur Verengung der Pupille ist hier ebenfalls schon ein Theil der quadratischen Plättchen ausreichend, und kann derselbe, wenn dadurch dennoch eine Reizung im Auge bemerkt werden sollte, noch kleiner seyn, wenn man den Plättchen entsprechend mehr von dem Extract incorporiren wollte. Dieses Extract bereitete Almén dazu nach der von Hager (Jahresb. für 1864 S. 237) gegebenen Vorschrift; dasselbe löste sich zwar nicht völlig klar in der Leimlösung auf, aber die Trübung war nur so gering und feinflockig, dass eine Filtration nicht erfordert wurde, indem damit die Lamelle doch eben so schön, wie die des vorhergehenden Atropin-Präparats, dem feinsten Briefpapier ähnlich dünn und durchsichtig, aber durch das Extract blass grünlich gelb erhalten wurde. — Diese Vorschrift scheint der von Hager (Jahresb. f. 1865 S. 196) vorzuziehen zu seyn. —

Für die *Calabar-Blättchen* mit Papier empfiehlt auch Müller (Archiv der Pharmacie CLXXXVII, 34) das nach Hager's Vorschrift bereitete Calabarbohnen-Extract in Leimlamellen zu incorporiren, von dem man nach ihm 5 Proc. aus den Calabarbohnen bekommt, und damit in folgender Weise zu operiren:

Man lässt 1 Gramm feiner Gelatine in reinem Wasser 1 Stunde lang aufquellen, giesst das überstehende Wasser ab, erwärmt die Gallert bis zum Schmelzen, vereinigt damit die Lösung von 0,1 Gramm des Calabarbohnenextracts in 5 Grammen Alkohol, färbt die Mischung mit einigen Tropfen Roseinlösung röthlich, giesst das Liquidum auf einer Glasplatte aus, deren Fläche etwa 50 Quadrat-Centimeter hat, und lässt austrocknen. Die zurückbleibende dünne und durchsichtige Lamelle liess sich mit Hülfe von etwas Wasserdampf leicht vom Glase ablösen und mittelst eines Korkbohrers in genau gleich grosse runde Blättchen von etwa $^1/_4$ □ C. Mtr. ausstechen, deren jedes nahezu 0,0005 Grammen Calabarbohnenextract oder 0,01 Gramm von der Calabarbohne entspricht. —

Zu äusserlichen Anwendungen versuchte Almén endlich auch noch in zweckmässig abgeänderter Art eine

28. *Gelatina sinapinata* und eine 29. *Gelatina cantharidata* herzustellen, indem er eine angemessene mit Glycerin versetzte Lö-

sung von Leim auf horizontal ausgebreitetes geöltes Papier oder feines geöltes Zeug gleichmässig ausgoss, dieselbe darauf gelatiniren liess, dann die Oberfläche mit einer dicken Schicht eines durch Pressen entölten Senfpulvers (Jahresb. f. 1862 S. 73) oder für die letztere Gelatina mit feinem Cantharidenpulver überdeckte, die Pulver in geeigneter Weise hineinpresste, nun trocknen liess und die Leimplatte nach dem Abnehmen von dem Papier oder Zeug mittelst einer Bürste von lose anhängend gebliebenen Pulvertheilen befreite. Beide Präparate hatten ein nettes Aussehen. Mit dem letzteren waren noch keine Anwendungen gemacht, aber einige Versuche mit dem ersteren hatten einen sehr lobenden Erfolg, so dass es nicht allein den gewöhnlichen Senfteig, sondern auch die Charta sinapinata von Rigollot (Jahresb, für 1868 S. 393) zu verdrängen geeignet erscheint.

Aus den Erfahrungen, welche Almén bei der Herstellung der hier vorgelegten zahlreichen Glieder dieser neuen Arzneiform gemacht hat, folgert er, dass sich eine grosse Menge der verschiedenen löslichen und unlöslichen Heilmittel für dieselbe fähig zeige, am besten jedoch die starkwirkenden Mittel, und dass man bis auf Weiteres wohl weniger aber niemals mehr als 1 Gran von den Arzneikörpern in jedes Plättchen incorporiren solle und, wenn grössere Dosen einmal erforderlich würden, entsprechend mehrere davon einnehmen lassen möge. Eine besondere Beachtung verdienen nach ihm die unter 14 und 21 im Vorhergehenden aufgeführten Gelatinen als Beispiele, wie man die so leicht veränderlichen Infusionen von Vegetabilien in diese haltbare feste Form bringen kann, und findet Almén es selbst auch zweckmässig, den ganzen frisch bereiteten Vorrath von narkotischen Extracten in diese Form zu bringen, um damit ihrer bekannten leichten Veränderung vorzubeugen.

Almén ist ferner der Ansicht, dass die Menge von Leim und von Glycerin, welche für jedes Plättchen von dem ersteren $1/3$ und von dem letzteren $1/40$ bis $1/4$ Gran beträgt, auf die Wirksamkeit der eingeschlossenen Arzneikörper keinen Einfluss haben könne.

Für die Verordnung dieser neuen Arzneiform empfiehlt Almén eine der 3 folgenden Formeln zu gebrauchen, z. B. für die mit essigsaurem Morphin:

a) R. Morph. acet. sub forma Gelatinae Gran $1/4$ etc.
b) R. Gelatinam continent. Morphii acet. Gran $1/4$
c) R. Gelatinam Morphii acet. Gran $1/4$
D. tales doses VI (s. in sextuplo).

Die so geforderte Anzahl von Plättchen ist, wie leicht einzusehen, von Seiten der Apotheker leicht abzuschneiden und augenblicklich mit der Signatur versehen zu verabreichen.

Das Einnehmen der Plättchen geschieht höchst einfach so, dass man sie zusammenfaltet und auf die Zunge legt, auf der sie rasch erweichen und von der sie dann mit etwas Wasser sogleich verschluckt werden müssen, ehe sie daran oder im Gaume festkleben.

Selbstverständlich ist es wohl, dass alle so hergestellten Gelatinen, um ihrer Verwechselung sicher vorzubeugen, in Betreff der Art und der Quantität der eingeschlossenen Heilmittel sogleich bezeichnet und die einzelnen Plättchen erst beim Dispensiren davon abgeschnitten werden müssen.

Die eben so einfache als billige Herstellung macht es jedenfalls auch wünschenswerth, dass alle Apotheker diese Form selbst bereiten und nicht Fabrikanten überlassen, die sich ohne Zweifel bei einer gewiss nicht ausbleibenden Einführung bald damit beschäftigen werden, weil es in zahlreichen Fällen möglich erscheint, ihre richtige Beschaffenheit sicher feststellen zu können. In der Meinung aber, dass sich die Apotheker nicht gerne eher mit der Bereitung befassen dürften, als bis ihnen eine allgemeine Verwendung eine sichere Rentabilität in Aussicht stellt, so erbieten sich die Apotheker Piltz und Westerdahl in Upsala, die gewünschten Glieder dieser Form zu liefern, und wollen dieselben dabei nur die Kosten der Materialien und daneben pro labore nur 1 schwedischen Thaler (= 11½ Sgr. Preuss.) für eine Lamelle mit 300 quadratischen Plättchen berechnen. Auch sind sie bereit, Apothekern einen zu verabredenden Rabatt zu gewähren. Ausserdem muss der Abnehmer das Porto für die Bestellbriefe und die Sendung tragen.

Im Uebrigen bespricht Almén noch ganz speciell die vielen Vortheile, welche diese neue Form für Apotheker, Aerzte und Patienten in Gefolge hat, aber ich glaube, dass sie von Jedem derselben bei nur wenig Ueberlegung sogleich aufgefasst werden, wenn ich sie hier auch nicht weiter bespreche.

Schliesslich noch hinzugefügte Discussionen über diese neue Arzneiform von Sundewall, Björkén, Fristedt und Kjellberg, welche namentlich günstige Berichte von Anwendungen darbieten, gehören nicht hierher.

In einem Nachtrage zu dieser Abhandlung berichtet Almén (Upsala Läkareförenings Förhandlingar IV, 442) zunächst, dass die von ihm bereits erforschten medicinischen Gelatin-Lamellen immer mehr in Gebrauch gezogen würden und dass man sie in den Apotheken von Upsala selbst und sehr gut herstelle, wodurch sich von selbst die etwaige Meinung widerlege, dass die Bereitung derselben in Apotheken auf Schwierigkeiten stossen werde.

Dann hat er es selbst schon als zweckmässig erkannt, den Zusatz von Glycerin um etwas zu vermindern, wie ich solches im Vorhergehenden empfehlen zu müssen glaubte.

Endlich so hat Almén den schon aufgeführten 28 medicinischen Leimlamellen noch die folgenden 4 neuen angereiht:

a. *Gelatina Ferro-Kali tartarici* wird erhalten, wenn man eine Lösung des nach der neuen dänischen Pharmacopoe bereiteten Eisenweinsteins mit der Leimlösung vermischt, 55 Tropfen Glycerin zusetzt und nach den oben gegebenen Regeln weiter verfährt. Inzwischen ist es hier durchaus erforderlich, dass man den feinsten und reinsten Leim anwendet, denn als Almén einmal in

Ermangelung desselben einen schlechteren Leim anwandte, bekam er in der Mischung einen unlöslichen Niederschlag.

b. *Gelatina Ferri carbonici* wird leicht hergestellt, wenn man das aus schwefelsaurem Eisenoxydul vorschriftsmässig durch kohlensaures Natron gefällte und ausgewaschene hydratische kohlensaure Eisenoxydul in der Menge mit der Leimlösung, Gummi und 56 Tropfen Glycerin emulgirt und nach den vorgelegten Regeln weiter damit verfährt, dass jedes Quadrat $^1/_5$ Gran metallisches Eisen einschliesst. Während des Trocknens und des Aufbewahrens oxydirt sich allerdings etwas von dem Eisenoxydul, in Folge dessen die Plättchen sowohl auf der Oberfläche gelbgrau, grün und schwarzbraun, als auch später auf der Unterfläche dungelgrün werden, aber sonst erscheinen sie sehr schön und empfehlenswerth.

c. *Gelatina decocti Rhamni Frangulae* wird aus einem concentrirten Decoct von der Faulbaumrinde mit Leim und Glycerin in ähnlicher Art, wie die Gelatina infusi Digitalis hergestellt. Das Decoct hat keine oder nur eine unbedeutende Wirkung auf den Leim, da es fast frei von Gerbsäure ist.

d. *Gelatina Chinini sulphurici* kann eben so, wie die Gelatina Morphii acetici dargestellt werden. Dieselbe hat ein schönes Ansehen, verdeckt den bitteren Geschmack des Chinins so, dass sie von Patienten gern genommen und daher schon häufig in Apotheken verlangt wird.

8. Granella. Körnchen.

Granella aerophora cum Magnesia citrica ist ein körniges Präparat, welches sich anstatt des gewöhnlichen Brausepulvers immer weitere Bahn bricht, und dagegen so viele Vorzüge besitzt, dass der, welcher beide Präparate versucht, immer wieder nach diesen Granellen greift. Hager (Pharmac. Centralhalle X, 386) gibt zur Bereitung die folgende Vorschrift:

Man vermischt einerseits 12,5 Theile *völlig* reines und namentlich chlornatriumfreies *Natron bicarbonicum* und 10 Theile *Magnesia carbonica crystallisata* (S. 256 dieses Berichts), und anderseits 10 Theile *Citronensäure* und 10 Theile *Weinsäure* (alle Ingredienzien müssen fein gepulvert und völlig lufttrocken seyn); beide Pulvermischungen werden darauf in einem Porcellanmörser durch sanftes Reiben genau vereinigt, die Mischung in eine auf dem Wasserbade erhitzte Porcellanschale gebracht und darin anhaltend mit einem Glasstabe umhergerührt, bis sich das Pulver durch die schmelzenden Säuren zu grösseren und kleineren Körnern zusammenballt, entfernt die Schale vom Wasserbade und setzt das Rühren, die grösseren Körner zerdrückend, noch eine Weile fort. Nach dem Erkalten siebt man das Pulver und die kleinsten Körnchen durch ein Perforat ab, dessen Löcher 0,75 bis 0,8 Millimeter weit sind, und alles, was nicht durchgegangen, durch ein Perforat mit 1,25 bis 1,4 Millimeter weiten Löchern; was durch dieses Perforat durchgeht, betrifft das verlangte Präparat. Die bei dem letzteren

Sieben zurückbleibenden grösseren Körner werden durch Zerdrücken eben so klein gemacht und dazu gethan, während man die im ersteren Falle abgesiebten zu kleinen Körner und Pulver in einem gut schliessenden Glase verwahrt, um sie bei einer neuen Darstellung dem zu granulirenden Pulvergemisch beizufügen.

Bringt man die erzielten richtig grossen Körner in eine grosse Schachtel und lässt man sie darin kräftig rollen, so bekommen sie durch das Abschleifen an einander ein schöneres Ansehen, aber dann muss man das abgeriebene Pulver durch ein feines Perforat davon trennen.

Man verwahrt diese Granellen am besten in trocknen Pappschachteln oder gut verkorkten Gläsern. Sie sind nicht hygroscopisch, wohl aber, wenn das Natronbicarbonat dazu Chlornatrium enthielt. Sie backen beim Aufbewahren wohl etwas an einander, lassen sich aber durch sanftes Rütteln leicht wieder separiren.

Empfehlenswerth ist es, sie über gebranntem Kalk ganz auszutrocknen und aufzubewahren (vrgl. S. 174 dieses Berichts).

Richtig bereitet sind diese Granellen schneeweiss, brausen auf der feuchten Zunge sogleich angenehm auf und schmecken schwach und angenehm säuerlich. Natürlich lösen sie sich in Wasser leicht und mit starkem Brausen, indem bei guter Bereitung eine bemerkenswerthe Menge von Kohlensäure nicht weggeht.

Granella aerophora cum Magnesia citrica et Ferro. Ist nach Hager (Pharmac. Centralhalle X, 393) eine nur durch den Gehalt an Eisen von den vorhergehenden Granellen verschiedene Arzneiform, welche in practischer Beziehung auch in gleicher Weise bereitet wird, nur bearbeitet man in derselben Art 3 Pulvergemische, nämlich a) eine Mischung von 14 Theilen reinem *Natronbicarbonat* und 10 Theilen *Magnesia carbonica crystallisata;* b) eine Mischung von 10 Theilen *Citronensäure* und 10 Theilen *Weinsäure*, und c) 3,64 Theile *schwefelsaures Eisenoxydul.*

Die beiden ersten feinen Pulvergemische müssen jedoch vorher eine Stunde lang bei +27° austrocknen gelassen werden, und eben so müssen die 3,64 Theile schwefelsaures Eisenoxydul zu 2,46 Theile entwässert werden dadurch, dass man das Salz in wenig Wasser löst, durch Alkohol krystallinisch ausfällt, sammelt, zerreibt und flach ausgebreitet auf einer flachen Porcellanschale bei +35 bis 50° nachtrocknen lässt, bis es das erwähnte Gewicht besitzt.

Man vermischt zuerst die beiden ersten Pulver mit einander, setzt den theilweise entwässerten Eisenvitriol (welcher nun $\dot{Fe}\dddot{S}+2\dot{H}$ ist) hinzu und verfährt wie bei den vorhergehenden Granellen.

Diese Eisen-Granellen sind fast weiss, werden aber beim Aufbewahren auch in gut schliessenden Gläsern namentlich am Tageslichte gelblich, schmecken kaum adstringirend, lösen sich in Wasser unter Aufbrausen und mit Zurücklassung einer geringen Menge von dem schwerlöslichen citronensauren Eisenoxydul und enthalten das kohlensaure Salz von 2 Procent Eisenoxydul.

9. Infusiones. Aufgüsse.

Infusum Sennae compositum. Zur Abhülfe der bekannten Widerwärtigkeiten, welche diese Arzneiform veranlasst, macht Facilides (Archiv der Pharmac. CLXXXVII, 34) gleichwie früher schon Mohr, aufs Neue den Vorschlag, dieselbe aus gereinigter Manna, einem Sennesblätterextract etc. ex tempore herzustellen und zu dispensiren.

Um die strengste Gewissenhaftigkeit dabei zu beobachten, soll man das *Sennesblätterextract* wohl nach Vorschrift der Pharmacopoea Germaniae bereiten, dasselbe aber, da die verschiedenen neu bezogenen Sennesblätter sehr ungleiche Mengen von Extract liefern, genau nach der zu dem Infusum vorgeschriebenen Menge von Sennesblättern normiren.

Die *Manna* dazu und für jede andere Verwendung zweckmässig soll auf die Weise gereinigt werden, dass man die Handelswaare in der doppelten Menge warmen Wassers auflöst, die Lösung eine Nacht über sedimentiren lässt, dann abklärt, durch ein wollenes Seihetuch colirt und auf einem Wasserbade so weit verdunstet, dass sie beim Erkalten zu einer der Manna eigenthümlichen festen Masse erstarrt, der man beliebige Formen ertheilen kann.

Durch Auflösen dieser Manna zugleich mit dem normirten Sennesblätterextract etc. in der den Vorschriften entsprechenden Menge von Wasser würde man jederzeit ein untadelhaftes Infusum Sennae compositum erhalten, aber Facilides hält es für noch rationeller, das normirte Sennesblätterextract mit der Manna und dem pulverisirten Seignettesalz in richtigen Verhältnissen zusammen zu schmelzen und die erkaltete feste Masse verschlossen aufzubewahren, um daraus bei jeder Ordination durch Auflösen in der entsprechenden Menge von Wasser die Arzneiform untadelhaft herzustellen.

10. Linimente. Linimente.

Linimentum saponatum camphoratum. In Folge der Erfahrung, dass die wohl bekannten Sternchen im *Opodeldoc* erst in höherer Temperatur schmelzen, wie die klare Geleemasse, wendet Schroeder (Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1869) bei der Bereitung dieses Präparats niemals eine über +62°,5 hinausgehende Temperatur an, und will seitdem nie Sternchen darin erhalten haben. Er wünscht, dass seine Beobachtung anderseitig bestätigt werde.

Da diese Sternchen von fettsauren Kalksalzen herrühren, so dürften sie wohl nur dann ausbleiben, wenn die angewandte Seife frei von Kalk ist, und da dieses wohl selten der Fall seyn dürfte, so erscheint es für alle Fälle gewiss am sichersten, wenn man den Kalk nach Schreiber (Jahresb. für 1851 S. 157) durch einen ge-

ringen Zusatz von kohlensaurem Natron beim Auflösen der Seife in Alkohol ganz ausschliesst.

11. Pilulae. Pillen.

Pillenmaschinen. Eine neue sehr sinnreich ausgedachte und construirte Maschine dieser Art hat Kähler angegeben, mit welcher Derselbe die Fabrikation der Pillen dahin zu erleichtern sucht, dass man die fertige Pillenmasse auf ihrer einen Seite nur einzuschieben braucht, um sie dann mittelst einiger Umdrehungen auf der anderen Seite völlig fertig herausrollen zu sehen. Hager (Pharmac. Centralhalle X, 321) hat sie genau beschrieben, im Holzschnitt versinnlicht und die Leistungen derselben hinzugefügt, welche letzteren so ausgefallen sind, dass diese neue Maschine vielleicht nur für eine fabrikmässige Bereitung von Pillen aufgenommen werden dürfte, nicht aber für kleinere gewöhnliche Mengen derselben in Apotheken. Zu sehr vielen Pillenmassen eignet sie sich nicht, meist müssen die Pillen noch nachgerundet werden, ein mit der gewöhnlichen Pillenmaschine geübter Receptarius bringt damit die Pillen meist reichlich so rasch und häufigst rascher hervor, wie mit der neuen etc. Ich weise daher hier darauf hin.

Eben so glaubt auch die Redaction des „N. Jahrbuchs der Pharmac. XXXII, 289“ aus der Abbildung und Gebrauchsanweisung derselben keinen eigentlichen Vortheil vor der altbewährten Pillenmaschine prognosticiren zu können.

Ueberziehen der Pillen. Das in Frankreich übliche, der Nachahmung aber wohl nicht zu empfehlende Ueberziehen der Pillen mit *Tolubalsam* geschieht, wie in „Hager's Pharmac. Centralhalle X, 289“ mitgetheilt wird, auf die Weise, dass man 10 Theile des Rückstandes vom Tolubalsam, welcher bei seiner Anwendung zu Syrupus tolutanus erhalten wird, und 1 Theil Colophonium in einer Mischung von 10 Theilen absolutem Alkohol und 100 Theilen Aether auflöst, die Lösung filtrirt, davon gerade so viel auf die in ein geeignetes Gefäss gebrachten Pillen giesst, dass sie beim Umschwenken sämmtlich damit überfeuchtet werden, dieselben dann rasch auf einem Porcellan- oder Haarsiebe trocknen lässt und, wann es verlangt wird, dieses Ueberziehen noch ein oder zwei Mal wiederholt.

12. Pulveres. Pulver.

Einen neuen Beweis für die Unsicherheit und Schwierigkeit, in welche sich der Apotheker durch Einkauf *gepulverter* roher Arzneistoffe versetzt, liefert das Resultat der mikroscopischen und anderweitigen Untersuchung, welche W. L. Scott (Pharm. Journ. and Transact. 2. Ser. XI, 219) mit 32 Proben *Ingberpulver*, und 27 Proben *Chinarindenpulver* des Handels bekommen hat. Von den ersteren erkannte er nur 9 und von den letzteren nur 12 in so weit wie möglich ist als echt, aber alle übrigen mehr oder weni-

ger verfälscht mit Stärke, holzigfasrigen Substanzen, Gentianpulver, ausgezogener Chinarinde etc. etc.

Fragen wir nun aber, wie weit eine Prüfung die richtige Beschaffenheit der Pulver überhaupt nachzuweisen im Stande ist, so dürfte wohl in den meisten Fällen eine völlige Ueberzeugung gewährendes Resultat nicht zu erreichen seyn, und wenn daher dem Apotheker zwar frei gegeben, pulverisirte Substanzen einzukaufen, dabei aber verpflichtet worden ist, für deren Echtheit und Güte einzustehen, so wird er als ein gewissenhafter Mann die Pulver doch selbst herstellen.

Das folgende Beispiel weist aus, wie man nur durch eine umständliche chemische Prüfung die Verwendung schlechter Materialien aufzufinden vermag.

Pulvis corticis China Calisayae. Nach der S. 79 dieses Berichts mitgetheilten neuen Methode hat nämlich Hager (Pharmac. Centralhalle X, 146) ein dem Handel entnommenes Pulver von der Calisaya-China geprüft, und darin nur 1,3 Procent Chinabasen gefunden, woraus er folgert, dass auch aus guter Hand bezogene Pulver stets einer sorgfältigen Prüfung unterzogen werden müssten, wodurch man aber, wie vorhin angeführt, nicht immer bis zur Ueberzeugung gelangen kann.

13. Sapones. Seifen.

Sapo domesticus. Bekanntlich wurde diese Seife früher allgemein so hergestellt, dass man das Fett mit Kalilauge verseifte und die entstandene Seife aussalzte, d. h. durch einen geeigneten Zusatz von Kochsalz zur Abscheidung brachte, und dabei angenommen, dass sich die erzeugte Kaliseife mit dem Kochsalz umsetze in Natronseife und in Chlorkalium, welches letztere dann allein oder zugleich mit einem Ueberschuss an Kochsalz die Abscheidung der Natronseife von der Lauge bewirke, bis man mit der viel billiger zu stehen kommenden Natronlauge die Natronseife direct hervorzubringen suchte und durch Kochsalz nur aussalzte, dabei aber auch die Erfahrung machte, dass eine so hergestellte Seife bald ausserordentlich hart und dadurch weniger angenehm beim Gebrauch wurde. Diese Erfahrung hat man dann dadurch zu erklären gesucht, dass bei dem alten Verfahren immer ein Theil Kaliseife unzersetzt bleibe, die der producirten Seife die beliebte Geschmeidigkeit ertheile, derentwegen man sie *Kernseife* nennt, zu deren Herstellung man die alte Methode hat wieder in Gebrauch ziehen müssen. Nun hatte aber bisher noch Niemand eine Untersuchung über den Grad angestellt, bis zu welchem die Umsetzung der Kaliseife in Natronseife erfolgt, in welchem Verhältniss also Kaliseife und Natronseife die so beliebte Kernseife constituiren. Diese Prüfung hat nun Oudemans jun. (Journ. für pract. Chemie CVI, 51) mit einer in der Fabrik von Bousquet et C. zu Delft fabricirten vorzüglichen und berühmten Kernseife vorgenommen und gefunden, dass bei dem Versetzen mit Kochsalz

bis zur Ausscheidung der Seife etwa nur die Hälfte der Kaliseife in Natronseife verwandelt wird, diese Kernseife mithin als eine Mischung von Kaliseife und Natronseife zu gleichen Atomen angesehen werden kann. Dieses Resultat ist sehr interessant.

Sapo desinficiens phenylatus wird nach „Hager's Pharmac. Centralhalle X, 300" nach folgendem Recept bereitet:

R. Saponis cocoini rec. par. et adhuc calidi Ps. 150.
Agitando immisce liquorem solvendo paratam ex
Acidi carbolici dep. Ps. 6
Olei citri Ps. 1
Kali hydrici sicci Ps. 2
Spirit. Vini fortioris Ps. 10.
Tum massam in modulos imprimatur.

14. Spiritus abstractitii.

Spiritus Formicarum. Ein Herr F. P. (N. Jahrbuch f. Pharmac. XXXI, 19) hält es für ein reines Uebersehen, dass die Verfasser der Pharmacopoea Germaniae den *Ameisenspiritus* noch aus lebenden Ameisen darzustellen vorschreiben. Einerseits bedauert derselbe, dass dadurch die in so grossen Quantitäten dazu erforderlichen Ameisen vertilgt würden, während dieselben doch durch Ausrotten einer Unmasse von schädlichen Insecten und Raupen der Wälder einen ausserordentlichen Nutzen gewährten, und anderseits hat er gefunden, dass die Einsammlung der lebenden Ameisen mit so vielen Schwierigkeiten und Umständen verbunden sey, um wenigstens in seiner Gegend den Spiritus für den Taxpreis nicht herstellen zu können. Ausserdem hat er nie gesehen, dass dieser Spiritus von Apotheken-Visitatoren geprüft worden sey, die sich sonst überzeugt haben würden, dass er häufig nur ein Gemisch von Spiritus mit etwas Essigsäure sey, wodurch derselbe auch seinen Ruf verloren habe. Er räth daher die folgende mit künstlich erzeugter Ameisensäure bereitete Mischung vorzuschreiben:

R. Acidi formicici conc. pur. 1/2 Unze
Alcohol puri diluti 1 Pfund,

welche Mischung 1,060 specif. Gewicht habe und nach Gefallen auch durch mehr Ameisensäure stärker gemacht werden könne. — Die künstliche Ameisensäure ist schon Gegenstand der Fabriken, und will man sie selbst herstellen, so ist die im Jahresberichte für 1865 S. 139 dazu mitgetheilte Vorschrift von Lorin wohl die zweckmässigste.

Dieser Vorschlag ist schon oft gemacht und namentlich im Jahresberichte für 1858 S. 136—137 in seiner Bedeutung ausführlicher besprochen worden. Auch hält ihn die Redaction des Jahrbuchs der Pharmacie in einer Nachschrift dazu S. 20 einer grösseren Beachtung werth, als er bisher gefunden, und glaubt, dass man sich wohl über eine solche Vorschrift verständigen und nöthigenfalls auch das flüchtige Oel der Ameisen ersetzen könne.

Sie schliesst ferner daran die Vorschrift dazu, welche **Hager** in seinem Manuale gibt, wonach man 4 Theile Ameisensäure, ½ Theil Essigäther, 8 Theile Alkohol und 8 Theile rectificirten Spiritus mit einander vermischen soll (der Essigäther wäre hier aber wohl zweckmässiger durch Ameisenäther zu ersetzen).

15. Succi inspissati. Eingedickte Säfte.

Succus Juniperi. Aus der „Apotheker-Zeitung" wird im „N. Jahrbuch für Pharmac. XXX, 227" mitgetheilt, dass beinahe der grösste Theil dieses Präparats im Handel verfälscht vorkomme, ohne bestimmt zu sagen womit, aber offenbar mit Runkelrübenmelasse, indem hinzugefügt wird; dass der Centner vom Succus Juniperi 10 und von der Runkelrübenmelasse nur 3 Rthlr. koste, so dass es immer noch lohnend sey, wenn man von beiden gleiche Theile mit einander vermische, wodurch ein Product erhalten würde, welches im Vergleich zu reinem Succus Juniperi angenehm schmecke, eine hübsche gleichmässige und kaum körnige Consistenz habe, und auch eine hellere und mehr rothbraune Farbe besitze. Eine Prüfungsweise auf diese Verfälschung ist nicht hinzugefügt worden.

Diese Mittheilung verdient alle Beachtung, weil der Succus Juniperi zu den Präparaten gehört, denen man gewöhnlich wenig Beachtung widmet, und dürfte daher jene Verfälschung wohl schon längere Zeit betrieben worden seyn.

Succus Sambuci inspissatus. Um bei der Bereitung des *Fliedermuses* die Fliederbeeren völlig zu erschöpfen und das Mus schön zu erzielen, verfährt man nach **Král** (Zeitschrift des Oester. Apothekervereins VII, 271) auf folgende Weise:

Man erhitzt die Beeren, wie auch sonst üblich, unter kräftigem Rühren bis zum Zerplatzen, bringt die Masse dann auf ein entsprechend grosses, festes und dichtes Draht- oder Haarsieb, lässt den Saft abfliessen und darauf zum Absetzen ruhig stehen. Dann wird er durch ein Seihetuch colirt und auf einem Wasserbade in einer Porcellanschale bis zur verlangten Consistenz verdunstet. Gefässe von Kupfer oder Messing sind dazu unzulässig, und in verzinnten Gefässen verwandelt er seine schöne granatrothe Farbe in eine schwärzliche. — Das so erzielte Fliedermus soll nur von Apothekern als Heilmittel abgegeben werden, weil es, wenn man damit in den Küchen die Saucen färben wollte, dieselben nicht schwarz, sondern dunkelroth liefern würde. Zu diesem in den Küchen verwendbaren Mus soll man aus der Beerenmasse, aus welcher der Saft abgelaufen ist, auf folgende Weise ein schwarzes und schwarz färbendes Mus herstellen:

Man kocht diese Beerenmasse 1 Stunde lang unter Umrühren mit Wasser, colirt und kocht die rückständige Masse zur völligen Erschöpfung noch ein bis zwei Mal in gleicher Weise mit Wasser aus. Alle Abkochungen werden dann vermischt, colirt und in einem

verzinnten Kessel von Schmiedeeisen zur erforderlichen Consistenz eingekocht, wobei, wenn die Flüssigkeit dicker wird, anhaltend darin gerührt und das Feuer zweckmässig gemildert wird.

Auf diese Weise erhält man also, die Beeren völlig erschöpfend, eine reichliche Ausbeute von dem Mus für 2 verschiedene Endzwecke, und man vermeidet dabei das sonst übliche so odiöse Auspressen. — In Prag müssen also viele durch Fliedermus gefärbte Saucen beliebt seyn.

16. Syrupi. Syrupe.

Wegen des Vorkommens von Traubenzucker und der Bildung desselben aus Rohrzucker in den Syrupen, sowie über die Prüfung derselben auf Traubenzucker weise ich hier auf den Artikel „Saccharum canneum“ in diesem Bericht S. 333 zurück.

Fruchtsäfte-Syrupe. Die in den Jahresberichten für 1867 S. 400 und für 1868 S. 425 mitgetheilte künstliche Bereitung des Himbeersyrups aus Zuckersyrup mit Himbeeressenz, Weinsäure oder Citronensäure und Anilinroth (Fuchsin) scheint auf alle Syrupe dieser Art für den Handel immer mehr ausgedehnt zu werden. So hat der Apotheker Vandevyvere in Brüssel (Journ. de Pharm. d'Anvers XXV, 258) mehrere solcher Syrupe des dortigen Handels, welche dem Namen nach aus den Säften von Rubus Idaeus, Ribes nigrum, Ribes rubrum etc. bereitet seyn sollten, untersucht und gefunden, dass sie sämmtlich keine Spur von jenen Säften enthielten, sondern dass sie aus Stärkezuckersyrup mit etwas Weinsäure oder Citronensäure und den entsprechenden Fruchtessenzen (Jahresb. für 1867 S. 421) fabricirt und durch Anilinfarben: *Fuchsin* und *Rubin* — nicht auch *Corallin* (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4. Ser. IX, 262 und 371 bis X, 132 und 306), *Lydin* (Compt. rend. LXIX, 829) etc.? — gefärbt worden waren. Diese Farben könnten nun wohl arsenikfrei aber auch arsenikhaltig seyn und, wenigstens im ersteren Falle, wegen der geringen Menge, die bei ihrer grossen färbenden Kraft dazu kommt, wohl als unschädlich angesehen werden, aber auf solche Eventualitäten hin dürfen sie doch entschieden um so mehr nicht geduldet werden, als Vandevyvere in einigen der Syrupe selbst 0,025 Proc. Fuchsin fand, und wer wollte überhaupt auch solche Kunstproducte verwenden und rechtfertigen?

Zur Erkennung der Anilinfarben kann man nach Vandevyvere anwenden 1) *Chlor*, welches die echten wie die künstlichen Syrupe entfärbt, aber die letzteren unter Abscheidung eines dem frisch durch Ammoniak gefälltem Eisenoxydul ähnlich aussehenden Niederschlags; 2) *Schwefelsäure*, *Salpetersäure* und *Salzsäure*, wodurch die echten Syrupe lebhafter roth, die künstlichen dagegen orangegelb werden; 3) *Kaustisches Kali*, welches die echten Syrupe schmutzig grün färbt, dagegen die künstlichen mit Fuchsin entfärbt; 4) *Kohlensaures Kali*, welches die künstlichen Syrupe nicht verändert, aber die echten Syrupe grünlich färbt; 5) *Bleiessig*, der

in den echten Syrupen einen grünlichen, dagegen in den künstlichen einen rothen Niederschlag hervorbringt, und ähnlich reagirt auch Alaun mit einem Zusatz von kohlensaurem Kali. Endlich so bekommen die mit Fuchsin gefärbten Syrupe durch Aldehyd eine blaue Farbe.

Syrupus Rubi Idaei. Die Vorbereitung des Himbeersafts zu diesem Syrup hat Märcker (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXII, 64) auf die Weise auszuführen als sehr zweckmässig gefunden, dass man die Himbeeren quetscht, 2 bis 3 Tage lang stehen lässt, den Saft nun auspresst und in Retorten bringt, deren Halsmündung durch Eintauchen in Wasser abgeschlossen wird. Die Gährung desselben soll bei dieser Absperrung von der Luft rasch verlaufen, der Saft sich dann leicht klären und filtriren lassen, um nun mit Zucker in Syrup l. a. verwandelt zu werden.

Syrupus Chinae. Zu einem *Chinarindensyrup*, der nicht allein alle wirksamen Bestandtheile der Chinarinde enthält, sondern auch haltbar ist und beim Aufbewahren klar bleibt, gibt De Beck (Bullet. de la Soc. de Pharm. de Bruxell. 1869 p. 237) die folgende Vorschrift:

Man rührt 125 Grammen gröbliches Pulver von grauer China mit 75 Grammen Wasser zu einem Brei an, lässt diesen in einem Verdrängungsapparate 2 Stunden lang maceriren, giesst nun 350 Grammen siedenden Syrupus simplex von 1,263 spec. Gewicht darauf, lässt damit nahezu in der Siedhitze 3 Stunden lang digeriren und dann abfliessen; worauf man noch 2 Mal jedesmal 325 Grammen heissen Zuckersyrup aufgiesst und nach 3stündiger heisser Digestion wieder abfliessen lässt. Endlich so lässt man durch das Chinarindenpulver noch 400 Grammen siedendes reines Wasser deplacirend durchgehen. Darauf vereinigt man mit diesem Wasserauszuge jene 3 Zuckersyrupauszüge und verdunstet sie damit zur gehörigen Syrupconsistenz. Man wird etwa 1000 Grammen eines intensiv rothbraunen, klaren, aromatisch riechenden und kräftig schmeckenden Syrups erhalten.

Syrupus Picis liquidae. Nach Moore (American Journal of Pharmacy XLI, 6) eine zweckmässige Form des Theers zum inneren Gebrauch, die nach ihm auf folgende Weise bereitet werden soll:

Man verreibt in einem Mörser 1 Unze colirten Theer mit 1 Unze Zucker und 3 Unzen allmälig zugesetzter gesiebter Magnesia carbonica zu einer gleichförmigen pulverigen Masse, setzt unter fortwährendem Reiben eine Mischung von 1 Unze Alkohol und 3 Unzen Wasser allmälig hinzu, colirt nach erzielter gleichförmiger Vereinigung die Flüssigkeit und presst den Rest derselben aus dem Rückstande im Colirtuch dazu. Der ausgepresste Rückstand wird noch einmal zerrieben, unter Reiben mit 3 Unzen Zucker und darauf mit einer allmälig zugesetzten Mischung von 1 Unze Alkohol und 3 Unzen Wasser gleichförmig vereinigt, wieder colirt und ausgepresst. Der ausgepresste Rückstand wird nun zu einer wei-

chen gleichförmigen Masse zerrieben, in ein Deplacirungsgefäss gebracht, jene beiden colirten und abgepressten Flüssigkeiten darauf gegossen und nach dem Durchlaufen noch so viel Wasser verdrängend nachgehen gelassen, dass das ganze in einem Gefäss mit 6 Unzen Zucker aufgefangene Liquidum mit dem sich darin lösenden Zucker genau 1 Pint beträgt. Unter dem Namen

Glycerate of Tar hat Moore (am angef. O. S. 115) ferner ein in ähnlicher Art zu bereitendes Präparat angegeben, worin aber die 12 Unzen Zucker durch 4 Unzen Glycerin ersetzt sind, sonst aber dasselbe Verhältniss des Theers enthalten ist.

Syrupus tolutanus. Bei der gewöhnlichen Bereitung dieses Syrups hat Dumenil (Journ. de Ch. médic. 5. Ser. IV, 593) gefunden, dass der Tolubalsam, wenn man ihn mit warmem Wasser auszieht, superficiell zusammenbackt und daher das Wasser nicht alle aromatischen Bestandtheile auszuziehen vermag, und dass man diesen Syrup viel reicher daran bekommt, wenn man 70 Theile Tolubalsam unter Erwärmung in 40 Theilen 90procentigem Alkohol löst, mit dieser Lösung fein gezupfte Baumwolle tränkt, dieselbe trocknet, nun 2 Mal nach einander jedesmal mit 1250 Theilen Wasser digerirend auszieht, beide Auszüge vermischt, filtrirt und mit 4500 Theilen Zucker in Syrup verwandelt.

Zu dieser Vorschrift hatte der Apotheker Walmé zu Chauny (Aisne) die erste Idee angegeben.

Syrupus Violarum. Die durch das leichte Verderben des Veilchensyrups entstehenden und wohl bekannten Unannehmlichkeiten und Verlegenheiten haben Bouilhon (Journ. de Ch. médic. 5. Ser. IV, 596) veranlasst, die schon häufig versuchten, aber immer misslungenen Versuche zu wiederholen, denselben aus sorgfältig *getrockneten* und wohl verwahrten Veilchenblumen jederzeit in den, dem Verbrauch entsprechenden Mengen herzustellen, und ist ihm solches auch durch einen geringen Zusatz von Citronensäure, anscheinend auch zulässig, in folgender Art geglückt:

Man übergiesst z. B. 2 Grammen der trocknen und gut erhaltenen Veilchenblüthen und 5 Milligrammen Citronensäure in einem zinnernen Gefäss mit 100 Grammen siedendem Wasser, lässt 4 Stunden lang stehen, presst den Auszug ab, extrahirt den Rückstand noch einmal mit so viel Wasser, dass beide vermischten und filtrirten Auszüge zusammen 100 Grammen betragen, und löst darin 180 Grammen Zucker auf.

Syrupus Extracti carnis. Dieser in Frankreich gebräuchliche Syrup ist nach dem „N. Jahrbuche der Pharmac. XXXI, 35“ eine regelrecht hergestellte Mischung von 5 Theilen des Liebig'schen Fleischextracts mit 5 Theilen heissem Wasser und 150 Theilen Syrupus simplex, welche bei der Aufbewahrung klar bleibt und sich gut conservirt.

17. Tincturae. Tincturen.

Tinctura Opii crocata. Buttin (Schweizer. Wochenschrift für Pharmac. 1869 S. 33) hat eine Zusammenstellung der Vorschriften zur Bereitung dieser Tinctur aus zahlreichen älteren und neueren Pharmacopoeen und Dispensatorien verschiedener Länder mitgetheilt, um damit zu zeigen, wie viele und zum Theil wesentliche Veränderungen darin vorgenommen worden sind, welche der Urheber dieser Arzneiform Sydenham etwa in der Mitte des 16. Jahrhunderts weder geahnt noch gebilligt haben würde.

So schwankt darin auf 100 Theile des Lösungsmittels (meist Malaga, aber auch Xeres und selbst Mischungen von Spiritus mit Malaga oder Zimmetwasser) das *Opium* von 10 bis 16,66 Theilen, der *Crocus* von 3,94 bis 16,66 Theilen, der *Zimmet* von 0,65 bis 2,08 Theilen und die *Nelken* von 0,65 bis 2,08 Theilen.

Die ursprüngliche Vorschrift von Sydenham verlangt die Extraction von 16,66 *Opium,* 8,33 *Crocus,* 1,04 *Zimmet* und 1,04 *Nelken* mit 100 Malaga, wonach die ungerechtfertigten Abänderungen leicht ermässigt werden können.

Die frühere Verschiedenheit des Präparats, selbst nach einerlei Vorschrift bereitet, wird auch noch darin eine unbegrenzte gewesen seyn, dass das dazu angewandte Opium offenbar sehr ungleich reich an Morphin etc. gewesen ist, welchem Uebelstande nunmehro aber durch die neuesten Pharmacopoeen dadurch abgeholfen worden ist, dass sie nur Opium von bestimmtem Gehalt an Morphin fordern.

Tinctura Opii inodora ist ein Präparat von Opium, welches in Nordamerika in Gebrauch gekommen ist. Milliman (Americ. Journ. of Pharmacy XLI, 4) gibt dazu folgende Vorschrift:

Man übergiesst 10 Unzen getrocknetes und mässig fein gepulvertes Opium mit 2 Pint Wasser, lässt 24 Stunden lang maceriren, presst den Auszug ab, extrahirt den Rückstand in gleicher Weise noch einmal mit 2 Pint Wasser, vermischt beide Auszüge, schüttelt sie oft wiederholt mit 3 Pint Benzin gut durcheinander, nimmt das darauf in der Ruhe obenauf wieder angesammelte Benzin ab, verdunstet in gelinder Wärme, bis jede Spur von Benzin daraus verschwunden ist, filtrirt, verdünnt das Filtrat bis zu 6 Pint und vermischt schliesslich damit noch 2 Pint Alkohol.

Nach dem, was im Jahresberichte für 1867 S. 116 referirt ist, kann das Benzin nicht das Morphin aus dem Auszug entfernt haben, aber dafür wohl das Narkotin und verschiedene andere Körper und darunter auch den Riechstoff des Opiums, so dass das Präparat für Personen, denen der Geruch des Opiums im hohen Grade zuwider ist, immerhin seine Bedeutung haben kann. In ähnlicher Weise könnte man auch ein

Pulvis Opii inodorus durch Behandeln des Opiumpulvers mit Benzin herstellen.

Tinctura Jodi decolorata ist eine in Nordamerika gebräuchliche Arzneiform, welche einen sehr unwissenschaftlichen Namen führt, weil sie nur farblose Verbindungen des Jods enthält, aber gerade deswegen beliebt ist, dass sie auf der Haut keine braune Flecke bewirkt. Aus dem „St. Louis Medical Reporter 1869 June 1“ werden im „N. Jahrbuche der Pharmac. XXXII, 158“ nun darüber Verhandlungen mitgetheilt, wie man die braune Lösung des Jods in Alkohol (Tinctura Jodi vulgaris) am zweckmässigsten farblos machen kann, was natürlich nur durch Zusätze geschehen kann, wodurch farblose und gelöst bleibende Jodverbindungen entstehen, welche ihre Wirkungen haben können, aber nicht die von freiem Jod. Als solche Zusätze hat man Salze von Alkalien mit schwefliger Säure oder Unterschwefelsäure empfohlen, wodurch offenbar schwefelsaure Salze und freie Jodwasserstoffsäure entstehen. Man benutzt dazu ferner Carbolsäure, welche aber ein in vielen Fällen unanwendbares Product zur Folge hat. Am häufigsten wird Ammoniakliquor zugesetzt, und darüber theilt Curtmann seine Erfahrungen und Ansichten mit, welche dahin gehen, dass dadurch die Entfärbung wohl stattfindet, aber so langsam, dass darauf bis zu 6 Wochen hingehen können, wenn man nur eben so viel Ammoniak zufügt, wie erforderlich ist und überschüssiges Ammoniak nicht anderweitig für die Anwendung nachtheilig werden soll. Er schlägt daher vor, die braune Jodtinctur mit Ammoniakliquor im starken Ueberschuss zu versetzen und, wenn sie sich dadurch bald entfärbt hat, so mit Salzsäure zu vermischen, dass noch ein wenig Ammoniak ungesättigt bleibt, wobei sich Salmiak erzeugt, der als in Alkohol schwer löslich grösstentheils sich abscheidet und dann abfiltrirt werden soll.

Curtmann etc. scheinen anzunehmen, dass das Jod dabei in analoger Weise, wie mit Kali jodsaures Kali und Jodkalium, mit dem Ammoniak jodsaures Ammoniumoxyd und Jodammonium hervorbringe, aber so verhält sich hier die Reaction nicht völlig, denn das Jod erzeugt einerseits wohl Jodammonium, aber anderseits auch Jodstickstoff als Ursache der langsamen Entfärbung, und welche Körper derselbe hierbei hervorbringt, scheint mir erst noch genauer ermittelt werden zu müssen.

18. Vina medicata.

Vinum Chinae cacaotinatum nennt Hager (Pharmac. Centralhalle X, 3) eine in Frankreich gebräuchliche Specialität, welche ihren Weg selbst bis in die Steppen der Mandschurei gefunden hat, und wofür Dorvault (L'officine 1867 S. 957), der sie nach ihrem Schöpfer Bugeaud unter dem Namen

Vin toni-nutritif au quinquina et au Cacao aufführt, die folgende Bereitungsweise angibt:

Man verreibt *einerseits* 10 Theile gerösteter und fein pulverisirter Caraccas-Cacao mit 40 Theilen Weingeist, erhitzt bis zum Zergehen der Masse, lässt 8 Tage lang maceriren, indem man je-

den Tag das erwähnte Erhitzen wiederholt. *Anderseits* bereitet man aus 5 Theilen China loxa und 5 Theilen China calisaya mit 200 Theilen Malagawein l. a. eine Tinctura vinosa, setzt diese zu jener Cacaomischung, destillirt nach gehöriger Durchmischung den zu der Cacaomischung verwandten Weingeist ab und klärt das rückständige Liquidum. — Hager findet die folgende von ihm ermittelte Vorschrift zweckmässiger:

R. *Sem. Cacao Carac.* Ps. 10
Recens tostae pulverataeque superfundantur
Spir. Vini gallic. fort. Ps. 20
et digerantur. Tum admisce
Cort. Chinae reg. cont. Ps. 12
Cassiae Cinnamomeae Ps. 1
Syrupi Sacchari Ps. 20
Vini malacensis Ps. 200.
macera per octo dies, saepius agitando, et filtra.

Der Zucker zu dem Syrupus Sacchari soll vorher zur Tafelconsistenz gekocht und erst dann in Wasser dazu gelöst werden.

g. Geheimmittel.

1. *Alpenkräuter-Trank* von Nicolaus Backé ist von Wittstein (Vierteljahresschrift XVIII, 127) chemisch untersucht worden und gibt derselbe zur Selbstbereitung desselben die folgende Vorschrift: Man digerirt 20 Gran *Aloe*, 12 Gran *Rhabarber*, 12 Gran *Gentianwurzel* und 5 Stück *Nelken* mit so viel Weingeist von 0,917 spec. Gewicht in gelinder Wärme einige Stunden lang, dass die filtrirte Tinctur 12 Drachmen beträgt, eine Quantität, welche Backé in einem Fläschchen zu 28 Kreuzer (!) verkauft, und zu deren Herstellung also keine Alpenkräuter verwandt werden.

2. *Nussschalen-Extract*, das neueste, beste und unschädliche Haarfärbemittel von Ad. Hube ist von Wittstein (am angef. O. S. 129) chemisch geprüft worden, und hat es sich dabei ergeben, dass es ein Auszug von grünen Wallnussschalen und unreifen Pomeranzen ist, der zur Syrupconsistenz verdunstet und dann mit einer gleichen Gewichtsmenge Glycerin vermischt wurde, aber nichts nützt, indem sich das dunkle Verwandlungsproduct, welches bekanntlich aus einem Bestandtheil der Wallnussschalen an der Luft erzeugt, nicht an Haare haftet. Eine Quantität von 4 Loth kostet aber doch 10 Silbergroschen und hat jedenfalls nur den Werth des Glases.

3. *Nussöl-Extract* von H. Müller zur Färbung und Conservirung der Haare enthält nach Wittstein (am angef. O. S. 130) durchaus nichts Haarfärbendes, und wird einfach hergestellt, wenn man getrocknete grüne Wallnussschalen mit Mandelöl macerirt, das Oel, welches dann kaum Spuren aus den Schalen aufgenom-

men hat, abfliessen lässt und mit Bittermandelöl, Bergamottöl und Lavendelöl parfümirt. Ein Fläschchen mit etwa 1½ Loth davon kostet 5 Silbergroschen!

4. *Rosskastanienöl*, ein äusserliches Mittel gegen gichtische Beschwerden von Emil Genevoix, ist nach Wittstein (am angef. O. S. 131) ein braungelbes, etwas scharf riechendes, anhaltend kratzend schmeckendes, nicht trocknendes und die Haut nicht reizendes Oel, welches aber kein wahres Rosskastanienöl ist, weil dieses gelb und milde ist, es sey denn, dass man es alt und ranzig hatte werden lassen, was aber mit jedem anderen Oel gleich beschaffen und ungleich viel billiger zu erreichen seyn würde.

5. *Stärke-Glanz* von Klotten, eine Masse, welche der Stärke zugesetzt die Wäsche blendend weiss und spiegelglänzend machen soll, ist nach Wittstein (am angef. O. S. 132) eine schwach parfümirte und durch Ultramarin gefärbte Stearinkerzenmasse von +53° Schmelzpunkt. Ein 1 Loth wägendes Täfelchen kostet 2½ Silbergroschen!

6. *Restorative Powder* von Dittmann ist ein pulverförmiges Lohpräparat, welches in Folge einer Aufforderung vom Cultus-Ministerium zu Berlin von Dr. C. Schacht (Archiv der Pharmac. CLXXXIX, 17) untersucht worden ist, und hat derselbe darin 12,5 Procent Gerbsäure und im Uebrigen viel Pektin und 10,05 Procent Wasser gefunden. Die Asche davon betrug 1,82 Procent. — Ein *anderes* viel sauberer hergestelltes *Pulver* dieser Art (ohne Angabe der Herkunft) zeigte einen Gehalt von 31 Proc. Gerbsäure, 11,19 Proc. Wasser, und gab 5,6 Proc. Asche. Die Gerbsäure wurde nach dem im Jahresberichte für 1866 S. 17 mitgetheilten Verfahren von Wagner mit schwefelsaurem Cinchonin bestimmt.

7. *Pharmacie Surbi. Pommade selon la Formule* Nr. 12059, 7 Rue d'Hauteville, Paris. Ist nach Wittstein (Vierteljahresschrift XVIII, 598) eine Mischung von 3 Theilen Rindstalg und 1 Theil Olivenöl, der man 10 Procent einer Mischung von gleichen Theilen Zinkoxyd und Speckstein eingerieben hat. 2 Loth davon kosten 10 Francs!

8. *Le préservateur contre l'infection syphilitique* oder *Schweizer Alpenrosenseife* von Sarpe ist nach Hager eine harte braune Seifenmasse, welche dem Geheimmittelschwindel und der crassesten Dummheit eines Pharmaceuten alle Ehre mache. Hager (Pharmac. Centralhalle X, 79) hat das Recept dazu von der Hand eines sehr geachteten Pharmaceuten erhalten und nun durch folgende Vorschrift verrathen:

R. *Hydrargyri bichlorati corr.* Grmm. 6,5
Ammonii hydrochlorati Grmm. 2,0
conterendo mixtis adde
Tincturae Thujae Grmm. 16,0
tum adde
Acidi tannici Grmm. 4,0

antea soluta in
Aquae fervidae Grmm. 32,0
deinde admisce
Calcariae hypochlorosae Grmm. 48,0
Saponis hyspanici sicci Grmm. 385,0
Tincturae Thujae Grmm. 64,0
Aquae fervidae Grmm. 32,0
Olei Caryophyllorum Grmm. 2,0.
Misce l. a. ut fiat massa saponacea. Ad injectiones pars 1 Massae sumatur, soluta in Aquae destillatae partibus 24.

Die Etiquette an dem Glascylinder, worin diese Seife eingeschlossen ist, lautet wie folgt: „Schweizer Alpenrosenseife ou Préservateur contre les maladies secrètes, préparé par G. A. Sarpe, pharmacien-chimiste à Zurich.“

9. *Sinapine tissue. Mustard papper.* The New Mustard Poultice, recommended by the Faculty. Invented and prepared only by A. Cooper, Pharmaceutist etc. Besteht nach Hager (Pharmac. Centralhalle X, 82) aus 13 Centimeter langen und 7,8 Centimeter breiten Stücken von feinem Velinpapier, die zum Senf in keiner Beziehung stehen. Diese Papierstücke sind nämlich durchscheinend, kaum etwas gefärbt, getränkt mit einer Gummilösung, der man die scharfen Bestandtheile von Capsicumfrüchten und von Euphorbium incorporirt hat, und welche daher nach vorschriftsmässigem Anfeuchten mit lauwarmem Wasser auf der Haut wohl epispastisch wirken, aber schwächer und anders wie die wahre Charta sinapinata (vrgl. S. 391 und Jahresbericht für 1868 S. 393). Hager warnt daher auch Jeden, das Papier zum Auflegen nicht durch Belecken mit der Zunge feucht machen zu wollen!

10. *Pate pectorale* Georgé. Diese unter dem Namen „Georgé'sche Brustkuchen“ sehr verbreitete Specialität, deren Bereitung und Vertrieb selbst einem Conditor erlaubt worden ist, hat Hager (Pharmac. Centralhalle X, 182) gegenwärtig anders beschaffen gefunden, wie Lahach (Jahresb. für 1867 S. 189) angab, wie solches bekanntlich mit allen Geheimmitteln von Zeit zu Zeit für ihre Verdeckung geschieht. Es findet sich gegenwärtig keine Magnesia usta mehr darin, dagegen eine kleine Menge feines Süssholzwurzelpulver, so dass es durch den Geschmack kaum darin bemerkbar wird. Man erhält sie selbst viel billiger von der jetzigen Beschaffenheit nach der folgenden Vorschrift von Hager:
R. Gummi arab. subt. pulv. Grmm. 150
Sacchari albi pulv. Grmm. 75
Rad. Liquirit. subtilissime pulv. Grmm. 4
Morphini acetici Grmm. 0,06
Aquae q. s.
M. f. pasta, ex qua formentur pastilli rhomboidales, qui siccati sint ponderis Grmm. 2,5.

11. *Charta epispastica* Albespeyres nennt Hennig (Hager's Pharm. Centralhalle X, 196) eine von Paris aus unter dem Namen *Papier épispastique superieur d'Albespeyres* allenthalben hin sehr verbreitete Specialität, welche ein circa 12 Centimeter breites Kästchen mit 100 Stück eines blasenziehenden Papiers betrifft. Jedes Blättchen zeigt im Wasserdruck den Namen Albespeyres und ist auf einer Seite mit einer leicht abblätternden, ranzig riechenden Fettmasse als Blasenziehendes überzogen, und nach Hennig's Untersuchung ist diese Fettmasse eine Mischung von 2 Theilen Cera japonica und 1 Theil Oleum Crotonis (enthält also nicht, wie Albespeyres angibt, einen Auszug von Canthariden und Mezereum), und sie kann daher auf zarter Haut gefährliche Wirkungen hervorbringen, wofür Hennig einen Fall bei einem Kinde anführt.

12. *Pilulae antirheumaticae Lavillei* werden nach der Analyse von O. Henry (Hager's Pharmac. Centralhalle X, 357) nach folgendem Recept bereitet:

R. Extr. Physalidis Alkekengi fruct. Grmm. 15
Natri silicici Grmm. 5.
Sacchari et Pulv. Althaeae ana q. s.
M. f. pilul. pond. Decigr. 3.

13. *Liquor antirheumaticus Lavellei* wird ebenfalls nach O. Henry (a. angef. O. S. 357) nach folgendem Recept bereitet:

R. Vini generosi hysp. Grmm. 800.
Spirit. Vini rectificatiss. Grmm. 100.
Aquae Grmm. 85.
Extr. Colocynthidis Grmm. 2, 5.
Chinini et Cinchonini Grmm. 5.
Calcii chlorati Grmm. 5.
Misce et solve.

Nach Hager's Versuchen enthält dieser Liquor (anstatt Chinin und Cinchonin) Chinoidin, welches wahrscheinlich durch Weinsäure oder Salzsäure dazu in Lösung gebracht worden ist.

14. *Revalesciere* von Du Barry enthält nach einer Untersuchung von Goppelsröder (Chemisches Centralblatt N. F. XIV, 224) 10,673 Proc. Wasser, 3,036 Proc. Mineralkörper und 86,290 Proc. organischer Stoffe, welche letzteren wiederum 81,847 Stärke, 2,711 eines in Aether löslichen braungelben aromatischen Oels und 1,732 einer in absolutem Alkohol löslichen weissen Substanz auswiesen.

15. *Pulmonalkapseln* von Dr. West gegen Schwindsucht sind nach Demselben mit Fischthran gefüllte Leimkapseln, wovon 25 Stück 1 Thaler (!) kosten.

16. *Eau Athenienne* pour nettoyer la tête etc. von Bourgeois in Paris ist nach Demselben eine in Weingeist gelöste Kaliseife mit etwas kohlensaurem Kali und aromatischem Oel versetzt.

17. *Zahnhalsbänder, elektromotorische* von Zehle und von Gehrig, welche Kindern zur Erleichterung des Zahnens bei Tag

und Nacht um den Hals gebunden werden sollen, sind nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VI, 2) von gleicher Beschaffenheit, und bestehen aus einem schmalen Streifen von Shirting, der mit Hülfe von etwas Kleister mit Schwefelpulver bestrichen und dann in einen Streifen von Sammet eingenäht worden ist, und damit eine Breite von 5½ Linie und eine Länge von 8½ Zoll besitzt. Ein solcher Halsband kostet 15 Groschen!

18. *Pectorin* von Kent gegen Verschleimung des Halses, der Luftwege etc. Scheint in wesentlich verschiedenen Auflagen zu erscheinen, denn während Wittstein im vorigen Jahre (Jahresb. für 1868 S. 429) darin Zucker, Gummi, Anissamen und Anisöl fand, haben Hager & Jacobsen (Industrieblätter VI, 19) darin 1 Theil *Chocolade*, 2 Theile *Gummi arabicum* und 4 Theile *Zucker* nachgewiesen. Etwa 5 Loth davon sind bei Kent für 15 Groschen käuflich.

19. *Wund- und Magenbalsam, ungarischer* von Seehofer ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VI, 22) eine aus 4 Theilen Catechu, 8 Theilen Myrrhe, 1 Theil Aloe, 1 Theil Safran, 2 Theilen Zimmet, 3 Theilen Zittwerwurzel und 4 Theilen Zucker mit 100 Theilen mässig starkem Spiritus bereitete Tinctur.

20. *Alpenrosenseife, schweizer* (Le préservateur contre l'infection syphilitique) von Sarpe (Pharmacien-chimiste à Zurich). Hager & Jacobsen (Industrieblätter VI, 26) konnten diese Seife durch schwachen Spiritus in Baumölseife und Kochsalz, die sich darin auflösten, und in zurückbleibende Kalkseife theilen, worin eisen- und thonerdehaltiger Schmutz nicht fehlte. Eine Portion von dieser Seife lässt sich Sarpe mit 5 Franken (!) bezahlen. (Vergl. № 8.)

21. *Universum, Breslauer* (Blutsäfte-Reinigungs- und Stärkemittel von Silberstein) ist sowohl nach Hager & Jacobsen, als auch nach Kerkhoff in Meppen ein schwacher klarer Spiritus mit einer kaum durch Geruch und Geschmack zu erkennenden Menge von Löffelkraut- oder Senfspiritus!

22. *Specificum gegen Hämorrhoiden und Unterleibsbeschwerden aller Art* von Dr. Beach, womit der Droguist Müller in Leipzig Schwindelgeschäfte treibt, betrifft nahezu 10 Loth eines gelben Pulvers, bestehend aus 7 Loth Schwefelblumen, 2½ Loth Cremor tartari und ⅛ Loth eines schlechten Rhabarberpulvers, und daneben Tropfen, welche eine starke Lösung von einem braunen Zucker in Spiritus sind, aromatisirt mit Spuren von sogenannten Fruchtäthern. Beide Substanzen sind für 2 Thaler (!) käuflich.

23. *Sporting-Liquid* Nr. 2 vom Dr. Krieger in Graz gegen angeschwollene Füsse und dicke Gelenke bei Pferden, wird nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VI, 46) erhalten, wenn man 4 Loth Salmiak in 20 Loth Wasser löst, der Flüssigkeit eine Lösung von 2 Loth kaustischem Natron in 3 Loth Wasser und 1

Loth gebrannten und gelöschten Kalk zusetzt, gut durchschüttelt und filtrirt. Enthält daher Chlornatrium, Chlorcalcium und freies Ammoniak.

24. *Svenska Tanddroppar*, Dr. G. Gräfströms Radicalmittel gegen nervöses Zahnweh, wie es von H. Lion in Breslau verkauft wird, ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VI, 50) eine Lösung von 20 Tropfen Nelkenöl, 15 Tropfen Cajeputöl, 5 Tropfen Pfeffermünzöl und einem erbsengrossen Stückchen Campher in 10 Tropfen Essigäther und 20 Tropfen Chloroform, gefärbt durch etwas Rosanilin. Dr. Gräfström scheint nur den Namen dazu herzugeben.

25. *Fliegen-Pulver* von Markel (olim Baumann) besteht nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VI, 54) aus 93 bis 94 Proc. gewöhnlichem Lehm, imprägnirt mit der Abkochung von Quassia oder Enzian, und untermengt mit weissen Körnern, die zerkleinerte Eiweisskörper von Samen zu seyn scheinen.

26. *Flohwasser* von Koch in Wien für Hunde und andere Thiere ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VI, 58) eine Lösung von 1 Theil Benzin und 1 Theil Oelseife in 7 Theilen Branntwein. Somit wohl zweckerfüllend, aber ungleich billiger selbst herstellbar.

27. *Gallen-Tinctur* von Krieger in Graz gegen die sogenannten Gallen der Pferde erhält man nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VI, 72) völlig ähnlich, wenn man 1 Theil Quecksilberchlorid, 5 Theile Holztheer, 10 Theile Wasser und 30 Theile Spiritus vereinigt, erhitzt, filtrirt und das Filtrat mit $^1/_{26}$ Theil Rosanilin färbt. Darf nicht mit der blossen Hand eingerieben werden.

28. *Haarwasser*, ostindisches, im Generaldepot bei C. London in Berlin, ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VI, 76) eine Lösung von 1,5 Grammen Bleizucker in 200 Grammen Wasser, vermischt mit 60 Grammen Glycerin und 3 Grammen präcipitirtem Schwefel. Wird für 3 Rthlr. verkauft!

29. *Lilon* des Chemikers Horn, gegen die heftigsten Zahnschmerzen, ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VI, 84) eine Lösung von 1 Gran phosphorsaurem Lithion in $^1/_4$ Loth Branntwein. Kostet 14 Groschen!

30. *Rattengift* von Kwizda in Kornenburg ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VI, 88) eine Mischung von 3 Theilen Rindertalg mit 1 Theil Pulv. nucum vomicarum.

31. *Glycoblastol*, ein Haarcosmeticum von Kletzinsky in Wien, kann nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VI, 106) einfach erhalten werden, wenn man 1 Theil des Pericarpiums von Capsicum annuum mit 20 bis 25 Theilen eines dünnen Glycerins digerirend auszieht und filtrirt. — Bei dieser Gelegenheit bemerken H. & J., dass Kletzinsky im grossen Irrthume sey, wenn er

annehme, dass das Haar durch Glycerin geschmeidig werde, denn das Haar sauge das Glycerin rasch ein und werde dadurch nur dick, storrisch und straff.

32. *Regenerateure der Haare* von J. Schleinich in Löbau betreffen 2 Schwindelmischungen, wovon nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VI, 110) die *eine* eine durch Anilinroth gefärbte Mischung von Glycerin und Spiritus ist, worauf eine gleich hohe Schicht von Baumöl ruht und worin kleine und grosse Harzpartien von schlechtem Perubalsam und Körnchen von ungelöstem Anilinroth umherschwimmen, und die *andere* eine dunkelbraune weiche Salbe betrifft, welche aus gelbem Palmöl, Wachs, einem theerartigen Körper und einem nicht bitteren gerbsäurehaltigem Pulver besteht. Schmutzigere Substanzen hat man wohl noch nicht in die Haare geschmiert!

33. *Huile de Floride* von Guislain & C. in Paris ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VI, 118) nur ein parfümirtes Baumöl. Vergl. „Eau de Floride“ (Jahresb. für 1867 S. 418).

34. *Schwindsuchtspillen* von Dr. Reimann in Berlin. Jede derselben, mit Lycopodium conspergirt, ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VI, 122) aus 0,06 Grammen eisenhaltigem Salmiak, 0,012 Grammen Goldschwefel, 0,04 Grammen Pimpinellextract und 0,012 Grammen eines Pulvers zur gehörigen Consistenz hergestellt, und 200 solcher Pillen kosten $2^2/_3$ Thaler!

35. *Stärkungstrank* von Gombos betrifft nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VI, 130) kaum 7 Loth von einem hell bräunlichgelben sehr schlechten Ungarwein (Krätzer), worin man Essigsäure, Eisen, Alaun, Gyps und umherschwimmende Gährungspilze nachweisen kann, aber doch 14 Groschen (!) kosten.

36. *Zahnschmerzstillendes Mittel*, untrügliches, in der Niederlage von der Marie Danziger in Magdeburg, besteht nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VI, 138) theils aus einer 16 Zoll langen und 2 Zoll breiten, schlecht wattirten und dürftig durchnähten Binde von anilinblauem Thybet, worin die Watte mit etwas Nelkenöl und einigen Nelken versehen ist, die man aussen auf die schmerzende Seite legen soll, theils aus 2 Döckchen, welche aus etwas Watte und einer Nelke in blauem Thybet eingewickelt hergestellt sind, um sie in die Ohren zu stecken, und theils aus Guajacholzspänchen, deren Abkochung mit Milch als Mundwasser gebraucht werden soll.

37. *Rheumatismus-Extract* von Böhlen in Bayreuth ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VI, 142) nur eine Mischung von 7,5 Grammen Chloroform, 7,5 Grammen Terpenthinöl, 7,5 Grammen Petroleumäther, 2 Tropfen Senföl und 1 Gramm Campher, gefärbt durch eine Lösung von Rosanilin in Spiritus.

38. *Glycoarnicin*, ein Radical-Heilmittel für Krebs und Tuberculose von Zeller in Thalgau bei Salzburg, ist nach Hager

& Jacobsen (Industrieblätter VI, 146) ein Auszug aus Wohlverleikraut mit $2^1/_2$ Loth einer Mischung von $2^1/_2$ Loth Mel depuratum und $2^1/_4$ Loth Branntwein.

39. *Epilepsiemittel* von Holz in Berlin. Betrifft nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VI, 150) nur eine Lösung von 5 Grammen Bromkalium in 150 Grammen Wasser.

40. *Universalbalsam* von Grebehahn in Reichmannsdorf gegen Auszehrung, Appetitlosigkeit, Engbrüstigkeit, Verwundungen, Blutsturz, Gelbsucht, Krätze etc. etc., ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VI, 158) eine Lösung von Oleum Lini sulphuratum in Leinöl!

41. *Tolma*, ein Mittel zur Wiedererzeugung etc. der Haare von Ziegler in Heilbronn, ist nach Hager & Jacobsen eine Mischung aus *Bleiessig* (so viel, wie aus 0,6 Grammen Bleizucker resultirt), 32 Grammen *Glycerin*, 2 Grammen *Schwefelmilch* und 11 Loth *Rosenwasser*.

42. *Algontine* ist nach Innhauser & Nusser (Industrieblätter VI, 114) eine Lösung von Salpeter in Wasser, aromatisirt mit Pfeffermünzöl, Myrrhen- und Zimmettinctur.

43. *Zahnwasser* von Bergani ist nach Demselben (a. angef. O.) eine Mischung von Myrrhen- und Benzoetinctur mit etwas Pfeffermünzöl und Ratanhiaextract.

44. *Haarwuchswasser*, syrisches, ist nach Demselben ein spirituöser Auszug von Gerbstoff-haltigen Vegetabilien.

45. *Bräunetinctur* des Dr. Netsch in Schlesien ist nach Demselben eine Mischung von Harzöl, Nelkenöl, Carbolsäure, Holzessig und Spiritus.

46. *Renovating Resolvent* von Radway in New-York gegen alle denkbaren Krankheiten, ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VI, 182) ein mit Zucker versüsster weiniger Auszug von Ingber und Cardamomen.

47. *Lebensschmiere* oder *Magnetische Oelessenz* von Dr. Anderssen (?) gegen Gicht und Rheumatismus, ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VI, 186) eine Einreibung, welche aus etwa $3^1/_2$ Loth Mohnöl besteht, dem man einige Tropfen Thymianöl, welches vielleicht mit etwas Petroleum verfälscht war, und eine Spur Campher zugesetzt hat. Diese Portion ist im Generaldepot bei Egelkraut in Berlin für 15 Groschen (!) zu kaufen.

48. *Brandrath's Pillen* ist das Fabrikat einer New-Yorker Firma und umfasst 36 mit Süssholzpulver conspergirte Pillen, deren jede 0,13 Grammen wägt, und welche purgirend wirken und, wie fast alle Geheimmittel, gegen die heterogensten Krankheiten nützen sollen. Hager (Centralhalle X, 418) standen davon nur 3 Pillen zur Verfügung, er hat dieselben untersucht und glaubt, dass man sie nach folgendem Recept selbst herstellen könne:

R. Extracti Podophylli Grmm. 0,6.
Succi bacc. Phytolaccae decandrae inspissati Grmm. 2,0.
Croci Grmm. 0,6.
Rad. Podophylli pulv. Grmm. 0,6.
Caryophyllorum pulv. Grmm. 1,0 vel q. s.
Olei Menthae pip. Gtt. 3.
M. f. pil. Nr. 30 radic. Liquir. consperg.

49. *Poitrinage de Rose. Rosenbalsam.* Dieser von Becker als eine Universalsalbe gegen alle möglichen äusserlichen Uebel angepriesene Balsam ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VI, 206) die schon bekannte

Onguent de la mère Thècle (Salbe der Mutter Thecla) und wird auf die Weise bereitet, dass man Baumöl, Schweinefett, ungesalzene Butter, Talg, Wachs und Bleiglätte, von jedem 40 Theile, bis zur braunen Farbe kocht und dann 5 Theile schwarzes Pech damit zusammenschmilzt.

h. Miscellen.

a. *Heilformeln der Wiener Kliniken.* Davon werden im „N. Jahrbuche der Pharmac. XXXI, 103" die folgenden angegeben:

1. *Acidum Reitzii compositum* ist eine Mischung von 4 Unzen concentrirter Salpetersäure, 2 Drachmen concentrirter Salzsäure, 2 Drachmen Aether und 1/2 Drachma Borax.

2. *Aqua Conradi* ein Augenwasser aus 1/2 Gran Quecksilbersublimat, 4 Unzen destillirtem Wasser, 10 Tropfen Tinct. anodynae und 1 Drachma Quittenschleim.

3. *Pilulae arsenicales* nach Hebra betreffen 12 Pillen aus 1 Gran arseniger Säure, Mucilago gummi arabici und Wasser, von beiden q. s.

4. *Pilulae asiaticae* umfassen 800 Pillen, die man aus 66 Gran arseniger Säure, 9 Drachmen gepulvertem schwarzem Pfeffer, 2 Drachmen Mimosen-Gummi, Wasser und Gummi arabicum von jedem q. s. regelrecht hergestellt hat, und von denen jede 1/12 Gran arseniger Säure enthält.

5. *Solutio arsenicalis* Bietti ist eine Lösung von 4 Gran arsenigsaurem Ammoniak in 4 Unzen reinem Wasser.

6. *Solutio Pearsonii* s. *Aqua arsenicalis* Pearsonii ist eine Lösung von 4 Gran arsenigsaurem Natron in 4 Unzen reinem Wasser.

7. *Solutio Donovani* nach Hebra. Dazu werden 39 1/2 Gran arseniger Säure, 100 Gran Quecksilber und 76 1/4 Gran Jod unter Befeuchten mit Alkohol bis zur Trockne verrieben, und das erzielte Pulver mit 3 Pfund reinem Wasser und einer Lösung von Jodwasserstoffsäure, welche 32 1/2 Gran Jod enthält, in 4 Unzen Wasser bis auf 1300 Gran eingekocht.

8. *Solutio Plenkii* wird durch Auflösen gleicher Gewichtstheile von Quecksilberchlorid, Alaun, Bleiweiss, Essig und Alkohol bereitet, für eine Portion von jedem 1 Drachma.

9. *Solutio Vlemingx modificata* nach Hebra. Dazu löscht man 1 Pfund gebrannten Kalk mit Wasser zum pulverförmigen Hydrat, setzt 2 Pfund Schwefelpulver zu und kocht das Gemisch mit 20 Pfund Wasser bis zu 12 Pfund Filtrat.

10. *Tinctura contra Scabiem* (Hebra's Theerseifenlösung). Dazu werden 2 Unzen Kreide, 6 Unzen Buchentheer, 1 Pfund grüner Seife und 1 Pfund Alkohol l. a. mit einander vermischt.

11. *Unguentum contra Scabiem* nach Hebra wird erhalten, wenn man 6 Unzen Schwefelpulver, 6 Unzen Buchentheer, 5 Unzen gepulverter Kreide, 1 Pfund grüner Seife und 1 Pfund Schweineschmalz l. a. mit einander vermischt.

12. *Unguentum Diachyli* eine l. a. bereitete Mischung von einfachem Bleiglättpflaster und Leinöl zu gleichen Theilen.

13. *Unguentum arsenicale* Helmundi ist eine Mischung von 1 Theil Pulvis Cosmi und 8 Theilen Unguent. Helmundi narc.-bals.

Die letztere Salbe dazu wird wiederum erhalten, wenn man 2 Scrupel Bleizucker, 2 Drachmen Schierlingsextract, 1 Scrupel Opiumtinctur und 2 Unzen Unguentum simplex mit einander vermischt.

14. *Unguentum Pagenstecheri* ist eine Mischung von 2 Gran des mit Kalkwasser aus Sublimat gefällten Quecksilberoxyds, mit 1 Drachme Unguent. Anglicani (Cold Créame) vermischt.

15. *Unguentum Rochardi* s. *Roschati contra Scabiem* nach Hebra wird erhalten, wenn man 1 Scrupel Quecksilberchlorür und 7 Gran Jod mit 1/2 oder mit 1 oder mit 2 Unzen Schweineschmalz vermischt.

16. *Unguentum Walhofii* ist eine Mischung von 1 Theil rothem Quecksilberoxyd mit 1 Unze Unguentum simplex.

17. *Unguentum Wilkinsonii* wird nach der *Originalformel* erhalten, wenn man 1/2 Pfund Theer, 1/2 Pfund Hausseife, 1/2 Pfund Schweineschmalz, 1/2 Pfund Schwefelblumen, 4 Unzen Terra cretosa und 2 Drachmen Schwefelammonium l. a. mit einander vermischt. Dagegen nach der von Hebra *modificirten Formel*, wenn 6 Unzen Schwefelblumen, 6 Unzen Theer, 1 Pfund grüner Seife, 1 Pfund Schweineschmalz und 4 Unzen Kreide gehörig mit einander vermischt werden.

b. *Rademacher's Heilmittel.* In Folge einer Anforderung theilt Hager (Centralhalle X, 417) die Original-Vorschriften zu den folgenden 23 Rademacher'schen Heilmitteln in folgender Art mit:

1. *Aqua Castorei:* R. *Castorei* canadensis minutim concisi, *Spiritus Vini* rectificati ana Grmm. 120, *Aquae* q. s. Digestione per duodecim horas effecta eliciantur Grmm. 720.

2. *Aqua Glandium:* R. *Glandium Quercus* electarum Grmm. 1800. Grosso modo contusis affunde *Spiritus Vini* rectificatissimi

Grmm. 450 et *Aquae* q. s., ut modico calore vel ope aquae vaporum permittendorum 2700 Grmm. elicere possis.

3. *Aqua Nicotianae:* R. Foliorum recentium electorum *Nicotianae Tabaci* vel rusticae Grmm. 2880. Incisis affunde *Spiritus Vini* rectificatissimi Grmm. 540 et *Aquae* q. s., ut destillando Grmm. 2880 eliciantur. Folia Nicotianae recens collecta statim incidantur atque destillationi subjiciantur, ne situ in fermentionem abeant.

4. *Aqua Strychni seminis* s. *Aqua Nucum vomicarum:* R. *Seminum Strychni* diligenter concisorum Grmm. 720, *Spiritus Vini* rectificatissimi Grmm. 90 et *Aquae* q. s. Macera vase clauso per horas viginti quatuor, deinde destillando eliciantur Grmm. 1080.

5. *Aqua Quassiae:* R. *Ligni Quassiae* raspati Grmm. 1080, Corticis Quassiae incisi Grmm. 270, *Spiritus Vini* rectificatissimi Grmm. 360 et *Aquae* q. s. Macera vase clauso per horas viginti quatuor, tum destillant Grmm. 2880.

6. *Argentum chloratum:* Praecipitatum ex Argento nitrico soluto ope salis culinaris soluti effectum Aqua destillata sollicite eluatur, tum, Spiritu Vini rectificato affuso, loco luci non pervio digeratur, donec colorem griseum, aspectus Mercurii grisei, induerit. Dein in filtro collectum inter chartae bibulae strages siccetur.

7. *Cuprum oxydatum nigrum:* R. *Cupri* ad ramenta redacti q. v. *Acido nitrico* puro diluto, leni calore adhibito, solvatur. Liquor inde obtentus, in patinam porcellaneam ingestus, ad siccum redigatur, calorem ad finem operationis sensim augendo. Dein massa sicca, in crucibulum immissa, fervore rutilo excandescat.

8. *Emplastrum miraculosum:* R. *Minii* subtilissime pulverati Grmm. 240, *Olei olivarum* Grmm. 480. Mixtis, lege artis in emplastrum adustum subnigrum redactis adhuc paullum calidis immisce *Succini* subtilissime pulverati Grmm. 11,25, *Camphorae* tritae Grmm. 3,75. Mixtione peracta, massa in capsulas chartaceas effundatur.

9. *Liquor Natri nitrici:* R. *Natri nitrici* partem unam. Solve in *Aquae* destillatae partibus duabus. Tum filtra. Nitrum chilense, quod in merce pretio viliore occurit, ne adhibeatur.

Nach Rademacher soll dieser Liquor oft im Handverkauf unter dem Namen *Salpetertropfen* oder *Sanct-Peters-Tropfen* verlangt werden.

10. *Liquor Calcii chlorati* (Liquor Calcariae muriaticae): R. *Calcii chlorati* puri q. v. Solve in *Aquae* destillatae quantitate dupla et filtra. — Residuum e paratione Ammonii caustici soluti ne adhibeatur.

11. *Magnesia tartarica:* R. *Acidi tartarici* q. v. Solutum in *Aquae* destillatae fervidae quantitate dupla filtra, tum adde *Magnesiae* hydrico-carbonicae in frustula redactae, quantum ad neutralisationem requiritur. Tum liquorem calore balnei aquae ad siccum redige.

12. *Liquor anodinus terebinthinatus:* R. *Liquoris aetherei* Hoffmanni Grmm. 30 et *Olei terebinthinae* rectificati Grmm. 2,5. Misce.

13. *Tinctura Artemisiae:* R. *Radicis Artemisiae* incisae Grmm. 150. Superinfusa *Aquae* destillatae et *Spiritus Vini* rectificatissimi ana Grmm. 360, digere per dies tres, tum exprime et filtra.

14. *Tinctura Nucum vomicarum* eodem modo paretur cum Nuc. vom., quo Tinctura Artemisiae.

15. *Tinctura Cupri acetici:* R. *Cupri sulphurici* puri Grmm. 90 et *Plumbi acetici* Grmm. 112,5. Conterendo commisceantur, donec in pultem confluentem inversa fuerint. Tum in lebetem cupreum immissa, affusis *Aquae* destillatae Grmm. 510, fac ebulliant. Mixturae refrigeratae immisce *Spiritus Vini* rectificatissimi Grmm. 390. Tum interdum agitando per hebdomades quatuor sepone, denique filtra.

16. *Tinctura Ferri acetici:* R. *Ferri sulphurici* crystallisati puri Grmm. 86,25 et *Plumbi acetici* Grmm. 90. In Mortarium ferreum immissa conterantur, donec in massam pultiformem conversa fuerint. Quo facto massam, affusis *Aquae* destillatae Grmm. 180 et *Aceti Vini* optimi Grmm. 360, in lebetem ferreum immitte, fac ut ebulliat et post refrigerationem admisce *Spiritus Vini* rectificatissimi Grmm. 300. Deinde mixtura liquida in vase bene clauso per aliquot menses seponatur, interdum agitando. Filtratio tunc efficiatur, si liquor colorem rubicundum duxerit. Liquor sit saporis odorisque Vini malacensis.

17. *Tinctura Chelidonii:* R. Herba *Chelidonii majoris* florescentis q. v. Herba in mortario lapideo contusa fortiter exprimatur. Succus inde obtentus, commixtus *Spiritus Vini* rectificatissimi aequali quantitate, saepius agitando, per aliquot dies digeratur, postremum filtretur.

18. *Tinctura Bursae pastoris* eodem modo paretur, quo Tinctura Chelidonii.

19. *Tinctura seminum Cardui Mariae:* R. Fructuum *Silybi mariani* Grmm. 1800. Fructus integri (non contusi), superinfusi *Spiritus Vini* rectificatissimi et *Aquae* destillatae ana Grmm. 1800, per octo dies digerantur et saepius agitantur, dein tinctura ope preli collecta filtretur.

20. *Unguentum Bursae pastoris:* R. Herbae *Capsellae bursae pastoris* recentis contusae Grmm. 360 et *Adipis suilli* Grmm. 720. Coque leni calore, donec humidum consumptum fuerit, tum exprime.

21. *Unguentum Calaminaris:* R. *Adipi suilli* Grmm. 360 et *Cerae flavae* Grmm. 90. Modico igne liquatis immisce *Lapidis calaminaris*, *Boli armenae*, *Lithargyri* et *Plumbi carbonici* ana Grmm. 60, omnia optime contrita. Ante refrigerationem perfectam adde *Camphorae* tritae Grmm. 7,5. Unguentum loco frigido servetur.

22. *Unguentum Jodi:* R. *Jodi* puri Grmm. 1,6. Jodum ope *Spiritus Vini* rectificatissimi guttis nonnullis contritum commisceatur cum *Adipis suilli* Grmm. 30.

23. *Zincum aceticum:* R. *Zinci sulphurici* crystallisati puri et *Plumbi acetici* crystallisati ana partes aequales. Utrumque sal seorsim solvatur *Aquae* destillatae fervidae quantitate decupla, tum

liquores commisceantur. Per liquorem a sedimento orto filtrando separatum *Gas hydrosulphuratum* perducatur, quamdiu praecipitatum plumbeum nigrum efficitur. Tum liquor, Zincum aceticum continens, evaporando et l. a. in Crystalla redigatur.

c. *Parasiticidische Arzneimittel* sind für verschiedene Endzwecke bestimmte Arzneiformen, welche meist Phenyl-Alkohol (Carbolsäure) als ein wesentliches Ingredienz enthalten, und theilt Hager (Pharmac. Centralhalle X, 108) die Special-Vorschriften von Déclat für 8 derartige Mittel mit:

1. *Solutio parasiticida phenylata normalis* ist eine Lösung von 5 Theilen Phenyl-Alkohol in 10 Theilen Weingeist, welche mit 100 Theilen Wasser vermischt wird.

2. *Solutio parasiticida phenylata caustica* ist eine Lösung von Phenyl-Alkohol in einer gleichen Gewichtsmenge Weingeist.

3. *Pulvis parasiticidus phenylatus mercurialis* ist eine Mischung von 5 Theilen krystallisirtem Phenyl-Alkohol, 2 Theilen Calomel, 4 Theilen Guacopulver (vergl. S. 34 dieses Berichts) und 10 Theilen Stärke oder Zucker.

4. *Pulvis sedativus* ist eine Mischung von 5 Theilen Jodoform und 10 Theilen Guacopulver.

5. Name? ist eine Mischung von 5 Theilen Bromkalium, 5 Theilen Guacopulver und 10 Theilen Stärke oder Zucker.

6. *Glycerolatum parasiticidum jodo-phenylatum causticum* ist eine Mischung von 2 Theilen Jodtinctur, 2 Theilen krystallisirtem Phenyl-Alkohol und 10 Theilen reinem Glycerin.

7. *Glycerolatum parasiticidum phenylo-albuminatum* ist eine Mischung von 20 Theilen Phenyl-Alkohol, 50 Theilen Glycerin und 50 Theilen Eigelb.

8. *Linimentum parasiticidum calcareum phenylatum* ist eine Mischung von 40 Theilen des aus Oel und Kalkwasser bereiteten Liniments mit 1 Theil Phenyl-Alkohol.

d. *Saccharum ferruginatum* will ich ein neues Eisenmittel nennen, welches Chautard (aus der „Pharm. Zeitung 1869 S. 289 in das N. Jahrbuch der Pharmac. XXXI, 329") unter dem Namen *Sucre ferrugineux* in die Medicin eingeführt hat. Es besteht aus kleinen würfelförmigen Krystallen von Rohrzucker, welche durch Uebergiessen mit einer Lösung von Eisenoxyd übergossen worden sind und durch Einsaugen derselben eine rothbraune Farbe angenommen haben. Die Krystalle lösen sich in kaltem Wasser mit tief rother Farbe, enthalten jedoch nicht viel Eisen, und sind angenehm einzunehmen. Welcher Art das dazu angewandte lösliche Eisenpräparat seyn muss, ist nicht mitgetheilt; der Farbe wegen könnte es ein von den neuen Eisenpräparaten seyn, wohin Ferrum dialysatum etc. gehört.

e. *Lac jodatum* ist eine von Duroy den Aerzten empfohlene Arzneiform, welche Hager (Pharmac. Centralhalle X, 74) für das

mildeste Jodpräparat erklärt, dessen weitere Verbreitung wohl nicht lange auf sich warten lassen dürfte. Es enthält nur 1 Procent Jod, aber in einer Weise gebunden, dass allemal 5 Theile dieses gebundenen Jods ungefähr nur die Wirkung im Organismus hervorbringen, wie 1 Theil freies Jod. $^2/_5$ des mit der Milch verschluckten Jods werden mit dem Harn wieder ausgeleert. Hager selbst hat von dieser jodirten Milch auf einmal so viel verschluckt, dass der Gehalt an Jod darin 0,05, 0,1, 0,2 und 0,25 Grammen betrug, ohne die mindeste Beschwerde danach zu empfinden.

Die *Bereitung* der jodirten Milch besteht einfach darin, dass man 90 Grammen bester frischer Kuhmilch mit der Lösung von 1 Gramm Jod in 10 Grammen höchst rectificirtem Alkohol vermischt und unter gelinder Erwärmung schüttelt, bis das dabei sich ausscheidende Jod und die dadurch erfolgende gelbe Färbung völlig verschwunden sind und man dann eine rein weisse und unverändert aussehende Milch vor sich hat.

Hager glaubt, dass das Jod von den Proteinstoffen chemisch gebunden werde. Da das Jod bekanntlich antiseptisch wirkt, so kann die jodirte Milch selbst über eine Woche hinaus ohne Säuerung und Verderben aufbewahrt werden. Es scheidet sich dabei wohl Rahm ab, den man aber durch Schütteln leicht gleichmässig darin wieder vertheilen kann.

f. *Eisenseife, flüssige.* Ein solches Präparat ist von Král und nachher auch von Anderen als Specialität in den Handel gebracht und auch von Aerzten mit günstigem Erfolge gegen Verbrennungen in Anwendung gezogen worden. Da nun Král die Bereitung nicht mitgetheilt hat, so versuchte Hildwein (Hager's Pharmac. Centralhalle X, 379) dieselbe zu ermitteln und fand, dass man ein völlig identisches Präparat erzielt, wenn man frisch gefälltes Eisenoxydhydrat in Oelsäure, welche auf einem Wasserbade erhitzt worden ist, portionsweise unter Umrühren einträgt, bis die Oelsäure damit gesättigt worden ist. Das Product ist also unreireines elainsaures Eisenoxyd.

Aus einem Werke von A. Auspitz: „Die Seife und ihre Wirkung auf die gesunde und kranke Haut" theilt Hager (Pharmac. Centralhalle X, 431) die Vorschriften zu den folgenden beiden Seifen mit:

g. *Kreosotseife* als ein adstringirendes, Eiweiss coagulirendes, desinficirendes und die obersten Hautschichten lösendes Mittel, welches dem *reinen* Kreosot entgegengesetzt nie ätzend, sondern auf die intacte Haut nur leicht reizend wirkt. Man verseift $^1/_2$ Unze Hammeltalg und $^1/_2$ Unze Cocosöl mit $^1/_2$ Unze kaustischer Kalilauge von 1,45 spec. Gewicht, und vereinigt die erzielte Seife mit $^1/_2$ Unze fein pulverisirtem Bimstein, 1 Drachma Kreosot, 1 Scrupel Zimmetöl und 2 Scrupel Citronenöl.

h. *Storaxseife* als bestes und angenehmstes Mittel gegen Scabies. Man verseift $^1/_2$ Unze Hammeltalg, $^1/_2$ Unze Cocosöl und 6

Drachmen gereinigten Storax mit $^1/_2$ Unze einer kaustischen Kalilauge von 1,45 specif. Gewicht und vermischt die fertige Seife mit $^1/_2$ Drachma Perubalsam.

i. *Elixir ou Liqueur de la Grande-Chartreuse.* Dieses im südlichen Frankreich noch immer sehr gebräuchliche und in der Privat-Apotheke des berühmten Cartheuserkloster zu La Grande-Chartreuse bei Grenoble erfundene und verkäufliche Wundermittel ist nach Hager (Pharmac. Centralhalle X, 437) gegenwärtig nichts anderes als eine Mischung von 1000 Theilen Spiritus Melissae compositus mit 300 Theilen Aqua Menthae piperitae, 100 Theilen Aqua Cinnamomi vinosa und 3 Theilen Oleum Angelicae, worin man sich 150 Theile Zucker lösen lässt, und welche man nach dem Filtriren mit den Blättern von Sambucus nigra *grün* oder mit Tinctura Croci gelb färbt, je nachdem das Volk diese oder jene Farbe verlangt.

Der *Spiritus Melissae compositus* s. *Aqua carmelitana* dazu muss nach der folgenden Vorschrift von Hager dargestellt worden seyn:

Man löst 1 Theil Oleum Melissae, 1 Th. Oleum Citri cort., 1 Th. Oleum Macidis, 1 Th. Oleum Caryophyll. und 1 Th. Oleum Cassiae cinnam. in 480 Theilen Spiritus Vini rectificatissimus auf.

Nach Chevallier soll man das obige Wunderelixir durch Auflösen von 2 Grmm. Oleum Melissae, 2 Grmm. Oleum Hyssopi, 10 Grmm. Oleum Angelicae, 20 Grmm. Oleum Menthae pip., 2 Grmm. Oleum nucum Moschat. und 2 Grmm. Oleum Caryophyllorum in 1 Litre Spiritus Vini rectificatissimus bereiten. Aber Hager fand diese Lösung einer Originalprobe wenig ähnlich. — Und nach Dorvault soll man 640 Theile Herba Melissae rec., 640 Th. Herba Hyssopi rec., 320 Th. Rad. Angelicae, 160 Th. Cort. Cinnam., 40 Th. Crocus und 40 Th. Macis mit 10000 Th. Alkohol 8 Tage lang maceriren, darauf die abfiltrirte und abgepresste Tinctur über Portionen frischer Melisse und Ysop destilliren, dann in dem Destillate 1250 Theile Zucker lösen, die Lösung filtriren und ungefärbt lassen oder nach Anforderung grün oder gelb färben.

k. *Kirschbranntwein.* Die im vorigen Jahresberichte S. 436 mitgetheilte blaue Färbung der Späne von Guajacholz durch echten Kirschbranntwein, wie sie zuerst Desaga beobachtet hat, ist auch von Dr. Leube (Wittstein's Vierteljahresschrift XVIII, 440) ganz richtig befunden, um aber Täuschungen zu vermeiden, macht er darauf aufmerksam, dass man das Guajacholz zuerst in die Proberöhre bringen und ohne Bewegung den Kirschbranntwein darauf giessen müsse, weil dann die Färbung richtig eintrete, aber beim Durchschütteln auch sofort verschwinde und dann nicht wieder zum Vorschein komme. Uebrigens ist die Erklärung und Bedeutung dieser Reaction für den echten Kirschbranntwein im vorigen Jahresberichte nach Schaer und Schönbein mitgetheilt worden.

l. *Desinfections-Seife.* Diesen Namen haben Pinkus, Schleuther und Kochansky der Mischung einer gewissen Seife mit übermangansaurem Kali gegeben, welche aber, wie Hager (Pharmac. Centralhalle X, 156) richtig bemerkt, gar keine *desinficirende* Wirkungen leisten könne, weil es keine wahre Seife geben könne, die sich mit der Uebermangansäure vertrüge, und gebe jene Seife solches auch kund, indem man darin nur Manganoxyd finde, stellenweise auch wohl noch einen Rest von mechanisch eingemengtem übermangansaurem Kali, der aber sofort verschwinde, wenn man sie mit Wasser zusammenbringe. Will man daher ein das übermangansaure Kali unverändert enthaltendes Waschmittel haben, so empfiehlt Hager ein nach der folgenden Vorschrift bereitetes Product:

R. *Argillae* (Boli) *albae optimae* Ps. 100.
Aquae destillatae Ps. 1000.
Acidi nitrici crudi Ps. 25.

Mixtae stent per aliquot dies vase tecto et saepius bacilli ope vitrei agitentur. Tum decantha et Argillam in linteum translatum aqua destillata elue. Postremo aqua eo usque defluat, donec argilla massam plasticam densam praebeat, cui inmisceatur

kali hypermanganici pulv. Ps. 5

Massam in formas coge et loco tepido exsicca. Charta paraffino, satis uncta frusta obvoluta serventur.

Für den Gebrauch kann etwas davon als Waschpulver leicht abgeschabt erhalten werden.

m. *Gummirte Stärke* ist nach dem „N. Jahrbuche der Pharmac. XXXII, 50" eine in England aus Reismehl fabricirte und bereits in den Handel gebrachte Stärke, welche jenen Namen führt, weil sie der damit gestärkten Wäsche einen Glanz ertheilt, wie keine andere Stärke. Dieselbe ist schön weiss und hat ein der bekannten Waizen-Strahlenstärke ähnliches Ansehen. Vorzugsweise eignet sie sich zur Appretur sehr feiner Wäsche, für Spitzen, Tüll etc.

n. *Lederöl* von Dr. Wiederhold. Dieses durch ausgedehnte und oft wiederholte Ankündigungen in Zeitungen etc. gewiss schon allgemein bekannte und durch häufige Anwendung zum Conserviren und Geschmeidigmachen des Leders an Schuhen, Geschirren, Treibriemen etc. auch wohl sehr zweckmässig befundene Oel enthält, wie Schwarz (Dingl. Polyt. Journal CXCI, 400) angibt, unreines *elainsaures Aethyloxyd* als einen gewiss wesentlichen und darin wohl nicht erwarteten Bestandtheil, und man soll das Oel identisch, wenigstens mit gleichen Eigenschaften ausgestattet, darstellen können, wenn man zunächst 16 Theile der Oelsäure aus Stearinfabriken (das Olein des Handels — Jahresb. für 1864 S. 205 —) mit 2 Theilen Alkohol von 90 Proc. und 1 Theil concentrirter Schwefelsäure vermischt, durchschüttelt, erwärmt, den dann in der Ruhe sich abscheidenden bräunlichen dünnflüssigen Elain-

säure-Aether mit seiner gleichen Gewichtsmenge Fischthran vermischt und allemal 1 Pfund dieser Mischung zur Parfümirung mit 1/4 bis 1/2 Loth Nitrobenzol versetzt.

o. *Lederkitt* oder ein Kitt, womit man Lederstücke zusammenkitten kann, wird nach Stubenrauch erhalten, wenn man in einer Mischung von 10 Theilen Schwefelkohlenstoff und 1 Theil Terpenthinöl so viel Gutta Percha auflöst, bis die Lösung ganz dickflüssig geworden ist. Will man nun die Lederstücke damit zusammenkitten, so müssen die beiden Flächen durchaus frei von Fett seyn, anderen Falls befreit man sie von dem Fett dadurch, dass man Leinwand darauf legt und ein heisses Eisen darauf stellt. Dann bestreicht man die zusammen zu kittenden Flächen mit obiger Gutta-Percha-Lösung und setzt sie nach dem Gegeneinanderlegen so lange einem geeigneten Druck aus, bis das Lösungsmittel ganz weggedunstet ist. Bei Maschinenriemen z. B. und Stiefelsohlen soll dieser Kitt einen befriedigenden Erfolg ausgewiesen haben.

p. *Gutta Percha pura alba.* Zur Herstellung einer reinen und *weissen Gutta Percha* aus der käuflichen rohen Drogue für die Zahnheilkunde hat Baden Benger (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. X, 160) aus dem Grunde ein geeignetes Verfahren zu ermitteln gesucht, weil er in den dazu bestimmten Präparaten des Handels so viel Zinkoxyd incorporirt fand, dass man sie auch als blosses Zinkoxyd betrachten könnte, und die über deren Dauerhaftigkeit etc. bereits vielseitig laut gewordenen Klagen daraus leicht erklärlich waren, und er hat auf folgende Weise ein allen Anforderungen entsprechendes Resultat erzielt.

Man wählt die möglichst reinste Gutta Percha, wie sie der Handel in rundlichen harten und schwer zu zerschneidenden Klumpen darbietet, übergiesst allemal 4 Unzen davon mit 5 Pfund Chloroform, verschliesst, digerirt einige Tage oder so lange unter öfterem Durchschütteln, bis nur noch fremde beigemischte Stoffe ungelöst sind, und filtrirt unter Umständen, bei denen so wenig wie möglich Chloroform davon wegdunsten kann. Das Filtriren wird sehr beschleunigt, wenn man die Lösung mit noch 1 Pfund Chloroform verdünnt. Zu der klar filtrirten und fast farblosen Lösung setzt man nun ein gleiches Volum oder so viel Alkohol, dass sich dadurch die Gutta Percha-Substanz völlig ausscheidet und zwar in Gestalt einer voluminösen Masse, von der man die Flüssigkeit ablaufen lässt. Wird dieselbe dann noch mit Alkohol gewaschen, zwischen Leinwand gepresst und an der Luft nachtrocknen gelassen, so erscheint sie vollkommen weiss, ist aber für dentistische Zwecke noch zu porös. Um sie nun endlich hierzu anwendbar zu bekommen, muss sie noch in einer Schale mit Wasser etwa eine halbe Stunde lang gekocht und dann noch heiss zu beliebig dicken Stangen ausgerollt werden.

Die Reinigung erfordert offenbar sehr viel Chloroform und Alkohol, aber beide Körper können mit nur geringem Verlust zu

demselben oder anderen Zwecken wieder erhalten werden, wenn man das Chloroform mit Wasser ausfällt, auswäscht etc., und dann von dem verdünnten Weingeist den Alkohol in bekannter Weise abdestillirt.

q. *Aldehydgrün* (Vert d'Aldehyde s. de Soir) ist eine grüne Flüssigkeit, welche Färber (Polyt. Centralblatt 1869 S. 1341) zum Färben auf folgende Weise aus Fuchsin und Aldehyd erhalten:

Man löst 4 Theile Fuchsin in einer Mischung von 6 Theilen englischer Schwefelsäure und 2 Theilen Wasser unter stetem Umrühren auf, bringt die dadurch entstandene gelbbraune dickflüssige Masse in einen Kolben, setzt 16 Theile Aldehyd hinzu und erwärmt nach gehörigem Durchschütteln in einem Wasserbade so lange, bis die Flüssigkeit einen grünlichblauen Reflex zeigt und ein mit einem Glasstabe herausgenommener Tropfen ein mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser rein blau färbt; dann wird die Flüssigkeit sofort in eine siedende Lösung von 48 Theilen unterschwefligsaurem Natron in 3000 Theilen Wasser unter stetem Umrühren eingegossen, die Mischung sedimentiren gelassen und filtrirt. Auf dem Filtrum bleibt dann ein schmutzig hell violetter Farbstoff, das sogenannte Anilingrau oder Argentin, während die durchgehende Flüssigkeit rein und prächtig grün (Aldehydgrün) erscheint und direct zum Färben angewandt wird.

Reimann in Berlin (Neanderstrasse Nr. 8) bereitet den Aldehyd dazu im Grossen und liefert das Pfund zu 1 Thaler mit Garantie für die Brauchbarkeit zu dem Anilingrün, kann aber sonst wohl wegen des Preises kein chemisch reiner Aldehyd sein. — Die Natur des Anilingrüns erscheint noch nicht ermittelt.

r. *Antimonoid* ist nach Lichtenberger (N. Jahrbuch für Pharmac. XXXII, 235) eine Mischung von 4 Theilen *Eisendrehspänen*, 3 Theilen *Borax*, 2 Theilen *borsaurem Eisenoxyd* und 1 Theil *Wasser*, welche Pulvermischung zum Schweissen des Eisens verwandt wird. Dieselbe wird erhalten, wenn man die Lösung von 3½ Theilen Borax in Wasser mit so viel von einer Eisenchloridlösung versetzt, bis daraus alle Borsäure in Gestalt von borsaurem Eisenoxyd ausgefällt worden, den Niederschlag auswäscht, dann mit der Lösung von 3 Theilen Borax vermischt, verdunstet, am Ende 4 Theile Drehspäne von Gusseisen zufügt, austrocknet, bis zur beginnenden Rothglühhitze erhitzt und nach dem Erkalten pulvert.

s. *Pink Colour* ist eine neue im englischen Handel vorkommende *rothe Farbe*, die man in der Porcellan- und Glasmalerei verwendet, und welche nach Malaguti (Chemic. News XX, 22) zusammengesetzt ist nach Procensen aus

Zinnoxyd	78,31	Thonerde	0,95
Kalkerde	14,91	Chromoxyd	0,52
Kieselsäure	3,96	Chromsaurem Kali	0,26

Nach Gentele soll diese Farbe auf folgende Weise erhalten werden: Man oxydirt 1 Kilogramm Zinn mit Salpetersäure, vermischt das erhaltene Zinnoxyd mit einer Lösung von 160 Grammen zweifach-chromsaurem Kali in 1 Liter Wasser, setzt 2 Kilogrammen Kreide und 1 Kilogramm gepulverte Glasscherben hinzu, bildet aus der Mischung einen Teig, erhitzt diesen in einem Tiegel bis zum hellen Rothglühen, verwandelt die erkaltete Masse zu einem unfühlbaren Pulver und glüht dasselbe mit einem Zusatz von kohlensaurem Natron nochmals.

t. *Feu liquide*, auch *Feux de guerre*, *Feu fenian* und *Feu grégeois* genannt, ist nach Nickles (Journ. de Pharmac. d'Anvers XXV, 329) eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff, welche die leicht begreifliche Eigenschaft hat, dass, wenn sie in der Luft verdunstet und dabei Phosphor frei wird, sich dieser sofort entzündet, was wegen der Flüchtigkeit des Schwefelkohlenstoffs rasch stattfindet und daher grosse Vorsicht mit einer solchen Lösung fordert.

Aehnliches bieten auch Lösungen des Phosphors in anderen sehr flüchtigen Flüssigkeiten dar, und wird z. B. eine Lösung von Phosphor in Benzin *Nouveau feu grégeois* genannt.

III. Toxicologie.

Von

Dr. A. Husemann,

Professor der Chemie und Physik in Chur.

A. Anzeige toxicologischer und pharmacologischer Werke allgemeinen Inhalts.

1. Mangin, Arthur, Les poisons. Illustrations par Gerlier et Freeman. Tours, Alfred Mame et fils. 356 pp. in 8.
2. Werber, Anton, Lehrbuch der practischen Toxicologie, zum Selbstunterricht und zum Gebrauch für Vorlesungen. Erlangen, Ferdinand Enke. VI u. 140 pp. in gr. 8.
3. Bandlin, O., Die Gifte und Gegengifte. I. Band. Basel, Hugo Richter. 286 pp. in 8.
4. Chevallier, A., Traité de Toxicologie et de Chimie judiciaire. (Als Anhang zum Journal de Chimie médicale erscheinend).

5. Sonnenschein, F. L., Handbuch der gerichtlichen Chemie. Nach eignen Erfahrungen bearbeitet. Berlin, Aug. Hirschwald. gr. 8. XII u. 566 pp. Mit 6 Tafeln.
6. Scivoletto, C., Principii fondamentali di chimica analitica con applicazioni alla tossicologia. Napoli.
7. Binz, C., Grundzüge der Arzneimittellehre. Ein klinisches Lehrbuch. 2. Aufl. Berlin, A. Hirschwald.
8. Dillnberger, Emil, Pharmakologisches Taschenbuch mit besonderer Berücksichtigung der Oesterreichischen Pharmakopoe vom Jahre 1869. 16. Wien, W. Braumüller.
9. Schneider, L., Die neue österreichische Pharmakopöe und das metrische Gewicht. Eine übersichtliche, alphabetisch geordnete, vergleichende Darstellung der Verschiedenheiten der österr. Pharmakopöen von den Jahren 1869 u. 1855, nebst einer Anleitung zur Anwendung des Grammen-Gewichtes. Wien, Gerold.
10. Wahltuch, Dictionary of Materia medica and Therapeutics. London, Churchill. XI u. 484 pp. in 8.
11. Ringer, Sidney, Handbook of therapeutics. London, Lewis. 482 pp. in 8.
12. Milne, A., Manual of Materia medica and Therapeutics. 2e edition. Edinburgh. 12.
13. Pocket-Guide, the, to the British Pharmacopoea, being an explanatory classification of its drugs, preparations, and compounds, all essentials being comprised in a form and size adapted to the practitioner's note book. Hardwicke. IV und 42 pp. 32.
14. Barber, G., The pocket companion to the British and London pharmacopoeias of 1851 and 1867. 5. edit. London, Simpkin.
15. Squire, P., The pharmacopoeias of seventeen of the London hospitals. Arranged in groups for easy reference and camparison. 2nd edit. London, Churchill. VIII. und 199 pp. 8.
16. Pereira, J., Selecta é praescriptis. Selections from physicians' prescriptions. To which is added a key, containing the praescriptions in an unabbreviated form. 15. edit. 32mo. London, Churchill.
17. Bruckner, Dr. Th., Hale's new remedies oder die neueren vegetabilischen Arzneimittel Nordamerika's und deren Anwendung in der Praxis nach den Erfahrungen der allopath , eklect. und homöopathischen Aerzte der Vereinigten Staaten im Auszuge deutsch bearb. Leipzig, Schwabe. VII und 104 pp. in 8.
18. Burt, W. H., Characteristic materia medica. Philadelphia, Tafel.
19. Ellis, B., The medical formulary. Being a collection of prescriptions derived from the writings and practice of many of the most eminent physicians in America and Europe, together with the usual dietetic, improved by Albert H. Smith. Philadelphia, 1868. 374 pp. in 8.
20. Sembenini, G. B., Manuale pratico di rimedi moderni. Fascicoli 1 a 3 che racchiudono la descrizione dei segreti e specifici analizzati e dei preparativi tecnici. Verona, tip. Merlo. 308 pp. in 8.
21. Cantani, A., Istituzioni di materia medica e terapeutica. Milano, F. Valardi. Vol. I. 938 pp. in 8. Vol. II. (noch unvollendet).
22. Langaard, Th., Novo formulario medico e pharmaceutico ou vademecum medicum contendo a descripçao dos medicamentos, sua preparaçao, suos effeitos, as molestias em que sao empregados, etc. Illustrado com figuras intercaladas no texto. Rio de Janeiro, 1868. XII u. 1082 pp. 8.
23. Soubeiran, L., et A. Delondre, La matière médicale à l'exposition de 1867. Paris, V. Masson et fils. 43 pp. 8.
24. Peckolt, Th., Analyses de materia medica brasileira dos productos que forao premiados nas exposiçoes nacionaes e na exposiçao universal de Parisi em 1867. Rio de Janeiro. 108 pp. 8.
25. Bouchardat, A., Annuaire de therapeutique, de matière médicale, de

pharmacie et de toxicologie pour 1868. 28e année. Paris, Germer Baillière. 332 pp. 18.

26. Practitioner, the. A monthly journal of therapeutic. Edited by Francis E. Anstie and Henry Lawson. Vol. I, July to December 1868. Vol. II u. III. 1869. London, Macmillan. Jeder Band 392 pp. in 8.

27. Husemann, A. u. Th., Die Pflanzenstoffe in chemischer, physiologischer, pharmakologischer und toxikologischer Hinsicht. Berlin, J. Springer. Erste Lieferung (Bogen 1—16). gr. 8.

28. Elsner, Fritz, Grundriss der pharmaceutischen Chemie gemäss den modernen Ansichten. Ein Leitfaden für den Unterricht, zugleich als Handbuch zum Repetiren für Pharmaceuten und Mediciner. Berlin, J. Springer. 12. 208 pp.

29. Hager, Herm., Botanischer Unterricht in 150 Lectionen. Für angehende Pharmaceuten und studirende Mediciner. Berlin, J. Springer. gr. 8. 692 pp. Mit mehr als 1000 in den Text gedruckten Holzschnitten.

30. Trautmann, Die Zersetzungsgase als Ursache zur Weiterverbreitung der Cholera und Verhütung derselben durch zweckmässige Desinfection mit besonderer Berücksichtigung des Süvern'schen Desinfectionsverfahrens. Halle, Lippert'sche Buchhandlung (Max Kefersteinl). 8. 76 pp. Mit 1 Tafel.

31. Draft of a law to regulate the practise of pharmacy and the sale of poisons and to prevent the adulteration of drugs and medicines. Reported to and discussed at the Seventeenth Annual Meeting of the American Pharmaceutical Associations, held in the city of Chicago, Sept. 1869. By direction of the Association published in pamphlet form, to be presented to the Governors and the speakers of each House of the Legislatures of the several States, through the permanent Secretary, John M. Maisch, of Philadelphia. Philadelphia, Murrison and Son. 36 pp. in 8.

Von den hier verzeichneten Büchern erhielten wir die unter 28 bis 31 aufgeführten zur Besprechung, welche wir hier in der durch Plan und Grenzen dieses Berichtes vorgezeichneten Kürze folgen lassen:

Die kleine Schrift von Elsner (28) ist auf das Bedürfniss des Apothekers berechnet, sich die neueren Theorien in der Chemie anzueignen und bildet im Ganzen auch ein brauchbares Hülfsmittel sowol für diejenigen, welche die Typentheorie erst kennen lernen, als besonders für die bereits in dieser unterrichteten Pharmaceuten, welche sich in der Kenntniss befestigen wollen, welche auch die nicht seltenen Unrichtigkeiten leicht zu verbessern wissen werden. Der Vorrede zufolge ist sie aus einem zum Zwecke eines Repetitoriums entworfenen Hefte des Verfassers hervorgegangen und beabsichtigt die augenblicklich vorhandene Lücke eines der neueren chemischen Anschauungen gemässen Lehrbuches der Pharmacie nicht sowol auszufüllen, als vielmehr zu verdecken und sich selbst als Vademecum beim Studiren und im Laboratorium, als Gang für den Unterricht zum Gebrauch für Principale als wie auch zum Repetiren für Lehrlinge einzuführen. Die Form ist knapp, (an einzelnen Stellen zu knapp und oft flüchtig), was mit der Rücksichtnahme auf den billigen Preis des Büchleins entschuldigt wird.

Mit vieler Freude wird gewiss von der Mehrzahl der Pharmaceuten der botanische Theil des ersten Unterrichts des Pharmaceuten, welchen der um die pharmaceutische Wissenschaft so sehr verdiente Hager (29) in analoger Weise wie den ersten strict-pharmaceutischen Theil bearbeitet hat, begrüsst. Denn es fehlt in der That an einem Buche, das so geeignet ist, den werdenden Apotheker Botanik mit Lust und Liebe, statt mit Resignation und Apathie, wie dies gewöhnlich der Fall ist, treiben zu lassen. Der Unterrichtsstoff ist in 150 Lectionen getheilt und in der Weise gegeben, dass er von einem jungen Manne mit den Kenntnissen, wie sie ein Apothekerlehrling mitbringt, recht

gut neben dem Studium der pharmaceutischen Chemie bewältigt werden kann, indem, wenn wöchentlich auch nur eine Lection absolvirt wird, ein dreijähriger Cursus zur Vollendung des Ganzen ausreicht. Mit Recht ist die Behandlung der morphologischen Verhältnisse als für die pharmaceutische Botanik die eigentliche Basis bildend mit Ausführlichkeit behandelt, aber man erkennt auch gleichzeitig das Streben des Verfassers, durch zweckmässige Rücksichtnahme auf Physiologie und Histologie der Gewächse die Grundlage für das Verständniss der Pharmakognostik zu legen. Die Angabe der Accentuation bei den einzelnen Termini technici ist in hohem Grade erwünscht und dasselbe gilt von den etymologischen Erklärungen. Der Verfasser hat von Systemen nur das natürliche von Decandolle und das Linné'sche Sexualsystem commentirt, das Endlicher'sche in seinen Umrissen characterisirt, was seinen Grund darin hat, dass die beiden ersten Systeme in den botanischen Lehrbüchern, die dem Apothekerlehrling meist zu Gebote stehen, fast ausschliesslich vertreten sind. Im Uebrigen lehnt sich Hager's Buch sehr eng an Berg's pharmaceutische Botanik an, sowol was die Ausdrucksweise als namentlich was die diagnostischen Auffassungen anlangt. Die ganz vorzügliche Ausstattung — das Buch enthält 834 in den Text gedruckte Holzschnitte — erhöht den Werth des Werkes noch bedeutend.

Die kleine Schrift von Trautmann (30) ist auch für Pharmaceuten recht lesenswerth und insofern von Interesse, als sie bestrebt ist, die Wissenschaft von den in der Neuzeit so vielfach ventilirten specifischen Pilzen einzelner Krankheiten (Cholera, Typhus, Pocken) zu desinficiren. Der Verfasser ist durch Untersuchungen über die Entwicklung der Zersetzungszellen zu der Ansicht gekommen, dass die bei den Choleradejectionen vorkommenden Pilze beziehungsweise Zersetzungszellen dieselben sind wie bei anderen krankhaften und bei normalen Entleerungen, sowie bei allen Zersetzungsprocessen. Diese Ansicht — für welche wir im speciellen Theile bei der Arsenikvergiftung noch einen schlagenden Beleg in einer Beobachtung von Virchow geben — führte Trautmann zu einer weiteren, wohl nicht unbegründeten Vermuthung, dass die Zersetzungsgase beim Choleraprocess grössere Berücksichtigung verdienen und dass deren Zerstörung behufs Verhütung oder Beschränkung der Weiterverbreitung der Cholera geboten sei. Es führte dies zu Versuchen mit Desinfectionsmitteln, insbesondere zur Prüfung des Süvern'schen *Desinfectionsverfahrens*, über welches sehr günstige Resultate erhalten wurden. Wir glauben die kleine Arbeit der Beachtung der Fachgenossen mit Recht empfehlen zu dürfen.

Was die unter 31 aufgeführte amerikanische Broschüre anlangt, so freut es uns durch dieselbe von Seiten der American Pharmaceutical Association ein höchst erfreuliches Lebenszeichen in Form einer Anregung zur einheitlichen gesetzlichen Regelung des Giftverkaufes und der Ausübung der Pharmacie in den Vereinigten Staaten überhaupt zu sehen, wozu die Veranlassung freilich eine sehr traurige ist, nämlich die Häufung der Unglücksfälle durch Versehen in den Apotheken, in Folge von Verwendung von ganz ungebildeten Individuen zu Receptariern, wovon auch dieser Jahresbericht unter Blausäure, Opium traurige Exempel liefert. Schon 1867 wurde übrigens auf dem Jahresmeeting der genannten Gesellschaft in New-York das Büreau dieser Versammlung beauftragt, auf die Gouverneure der einzelnen Staaten und Territorien im Sinne der Einführung einer allgemein gültigen feststehenden und praktischen gleichmässigen Controle der Ausübung der pharmaceutischen Praxis in der Union einzuwirken. Da bei der Ausführung dieses Beschlusses sich herausstellte, dass in vielen Staaten gar keine gesetzliche Bestimmung, in den übrigen aber nur unzureichende und unzweckmässige existirten, wurde 1868 auf dem Meeting zu Philadelphia ein Ausschuss zur Ausarbeitung eines den Legislativen der Einzelstaaten vorzulegenden Gesetzentwurfes zur Regelung der Ausübung der Pharmacie, sowie des Giftverkaufes ernannt. Dieser Entwurf einer sogenannten Pharmacy und Poison Act, wie er aus den Berathungen der Commission hervorgegangen, bildet nebst den Debatten, welche 1869 auf der Jahresversammlung zu Chi-

cago durch die Vorlage des Entwurfs hervorgerufen wurden, den Inhalt der auf Kosten der Gesellschaft gedruckten und den Gouverneuren und Sprechern der gesetzgebenden Körperschaften in den einzelnen Staaten einzuhändigenden Broschüre. Die in demselben vorgeschlagenen Maassregeln schliessen sich ziemlich eng an die in England neuerdings getroffenen und haben unsre ganze Billigung, soweit es sich um die Einsetzung eines Pharmaceutical Board in jedem Staate und die Abhängigkeit der Ausübung der Pharmacie von der Qualification durch ein Examen vor dieser Behörde, sowie um die Beschränkung des Giftverkaufes auf die Apotheken handelt. Auch das System der Registration der examinirten Apotheker bietet entschiedene Vortheile. Ueberhaupt lässt sich nicht verkennen, dass dieser hoffentlich bald in vielen Staaten der Union Gesetzeskraft erhaltende Entwurf den doppelten Zweck vor Augen hat, das Publikum vor Schaden zu bewahren und einen achtungswerthen Apothekerstand zu schaffen. Ist das letztere geschehen, so würde wohl kaum ein weiterer Paragraph des Gesetzentwurfes von einiger Bedeutung sein, welcher die Verfälschung von Medicamenten durch unwirksame Substanzen mit einer Geldbusse bis zu 1000 Doll. und verhältnissmässigem Gefängnisse bestraft. Leichter würde das Publikum entschieden vor absichtlichen oder unabsichtlichen Verschlechterungen von Arzneimitteln geschützt werden, wenn man den zu ernennenden Pharmaceutical Board auch die Berechtigung einer Revision der Apotheken, wie sie bei uns üblich ist, als Function übertrüge, wie man auch einen Schutz vor den durch Verwechslung toxischer und medicamentöser Substanzen resultirenden Intoxicationen noch durch die Einführung des sogenannten Giftschrankes herstellen könnte.

B. Einzelne Gifte und Arzneimittel.

1. Warlam, J., Etude physiologique de l'iode et de ses principaux composés. Thèse. Paris. 36 pp.
2. Saib-Mehmed, Du bromure de potassium. Thèse. Paris. 114 pp.
3. Zaepffel, Émile, De l'action physiologique et thérapeutique du bromure de potassium. Thèse. Paris. 58 pp.
4. Banzolini, Paul-Emile, De l'intoxication saturnine considérée spécialement au point de vue du traitement. Thèse. Paris. 51 pp.
5. Mathieu, N. J., Étude physiologique et thérapeutique sur le bromure de potassium. Thèse. Paris. 48 pp.
6. Gatumeau, Bonaventure-Pierre-Valentin, Quelques généralités sur le bromure de potassium. Thèse. Montpellier. 52 pp.
7. Duchesne, A., Étude sur le protoxyde d'azote. Avec planches et figures. Paris, Baillière & fils.
8. Ménard, Eugène, Étude expérimentale sur quelques lésions de l'empoisonnement aigu par le phosphore. Thèse. Strasbourg. 28 pp.
9. Serée, Henri, Des effets physiologiques du phosphore et de ses indications thérapeutiques. Paris. 80 pp.
10. Poirot, François, De l'empoisonnement aigu par le phosphore. Paris. 48 pp.
11. Porte, Necrose phosphorée. Paris. 38 pp.
12. Rousseau, Albert, Des principales indications thérapeutiques des préparations arsénicales. Paris. 38 pp.
13. Isnard, Charles (de Marseille), Ueber die Heilsamkeit des Antimon-Arseniks gegen Lungen-Emphysem. Mitgetheilt von Dr. C. J. Le Viseur. Leipzig, Friedrich Fleischer. 54 pp. in 8.
14. Güntz, J. Edmund, Die Quecksilberfrage und die Beurtheilung einer neuen Heilmethode bei Syphilis. Nach den Discussionen der Société Impériale de Chirurgie zu Paris. Leipzig, Friedrich Fleischer. 50 pp. in 8.

15. Parker, L., Mercurial vapour bath: Being an account of its successful mode of employment. Churchill. 8.
16. Pappenheim, Ueber den Gesundheitsschutz in den Spiegelbelegereien. Berlin. 30 pp.
17. Schmitz, Eduard Otto, Ueber Quecksilber-Vergiftung. Diss. Berlin. 32 pp.
18. Maillot, De l'emploi du sous- nitrate de bismuth à haute dose dans le traitement des affections dysentériques en Algérie. Paris, Poupart-Davyl. 8 pp. 8.
19. Saegert, Johann, Ueber die Bleivergiftung. Dissertation. Berlin. 32 pp.
20. Lacote, Du lithium de ses sels et de leur application en médecine. Thèse. Montpellier. 61 pp.
21. Marrotte, De l'emploi de l'acétate neutre de potasse dans les diacrises gastro-intestinales aiguës et chroniques. Paris, Hennuyer et fils. 12 pp. in 8.
22. Blanche, Jos., Étude sur le chlorure de sodium. Thèse. Paris. IV, 39 pp.
23. Mitschke, Hermann Wilhelm, Ueber die Vergiftung durch Kohlendampf. Berlin. 31 pp.
24. Senff, Ludwig, Ueber den Diabetes nach der Kohlenoxydathmung. Dissert. Dorpat.
25. Zimmerberg, Heinrich, Untersuchungen über den Einfluss des Alkohols auf die Thätigkeit des Herzens. Dissert. Dorpat.
26. Godfrin, Alfred, De l'alcool, son action physiologique, ses applications thérapeutiques. Thèse. Paris. 92 pp.
27. Jung, Émile, Des effets physiologiques et thérapeutiques de l'alcool. Thèse. Paris. 46 pp.
28. Gachet, G., Traitement de l'alcoolisme aigu. Thèse. Paris. 72 pp.
29. Cottel, A., Comment les inhalations chloroformiques peuvent-elles être dangereuses? Thèse. Strasbourg. 37 pp.
30. Bonwetsch, Immanuel, Ueber den Einfluss verschiedener Stoffe auf die Umsetzung des Sauerstoffs im Blute. Diss. Dorpat. 36 pp.
31. Bouvier, Cuny, Ueber die Wirkung des Alkohols auf die Körpertemperatur. Bonn. 28 pp.
32. Miller, J., Alcohol, its place and province. 35th. thou. The revised and enlarged ed. Glasgow, Temperance League. 288 pp. in 8.
33. Neumann, Eugen August Otto, Ueber die Pachymeningitis bei der chronischen Alkoholvergiftung. Diss. Königsberg. 36 pp.
34. Lecorre, Émile-Désiré, Considerations sur l'abus des boissons alcooliques. Thèse. Montpellier. 81 pp.
35. Fabre, Gabriel, Maladies produites par l'abus des boissons alcoöliques. Thèse. Montpellier. 52 pp.
36. Harmand, Alphonse, Etude sur les deux principaux agents anesthésiques éther sulfurique et chloroforme. Thèse. Paris. 72 pp.
37. Liebreich, Oscar Dr., Das Chloralhydrat, ein neues Hypnoticum und Anästheticum und dessen Anwendung in der Medicin. Eine Arzneimittel-Untersuchung. Berlin, Otto Müller. 60 pp. in 8.
38. Nieszkowski, Ladislas-Émile, Essai sur l'emploi therapeutique de l'iodoforme considéré comme cicatrisant et anesthésique local. Thèse. Paris. 44 pp.
39. Preyer, W., Die Blausäure. Physiologisch untersucht. In zwei Theilen. Zweiter Theil. Bonn, Max Cohen & Sohn. 1870. 174 pp. in 8.
40. Schmiedeberg, Oswald und Richard Koppe, Das Muscarin, das giftige Alkaloïd des Fliegenpilzes (Agaricus Muscarius L.). Seine Darstellung, chemischen Eigenschaften, physiologischen Wirkungen, toxicologische Bedeutung und sein Verhältniss zur Pilzvergiftung im Allgemeinen. Leipzig, F. C. W. Vogel. 111 pp. in 8.

41. Norwood, W. C., The authorship and therapeutical powers of Veratrum viride. More fully examined. Albany, 1868. 8. 39 pp.
42. Zwicke, Gustav, Die wirksamen Bestandtheile der Convolvulaceen: Convolvulin und Jalapin in historischer, chemischer und physiologischer Hinsicht. Diss. Halle. 31 pp. 8.
43. Brandt, Adolf, Experimentelle Studien über die forensische Chemie der Digitalis und ihrer wirksamen Bestandtheile. Dissert. Dorpat. 74 pp. in 8.
44. Meyer, Adolf Bernhard, Zur Lehre von den Herzgiften. Sep. Abdr a. „Unters. a. d. phys. Lab. d. Züricher Hochschule", herausg. von Prof. Adolf Fick. Wien. 11 pp. in 8.
45. Thorey, Ernst, Ueber die Vertheilung des Stickstoffs im schwarzen und weissen Bilsenkraute in den verschiedenen Entwickelungsstadien dieser Pflanzen. Diss. Dorpat. 34 pp.
46. Truhart, Hermann, Ein Beitrag zur Nicotinwirkung. Diss. Dorpat. 68 pp.
47. Schoeler, Heinrich, Experimentelle Beiträge zur Kenntniss der Irisbewegung. Dorpat. 77 pp.
48. Ramniceanu, Grégoire, Quelques considérations sur le tabac et sur son emploi en thérapeutique. Thèse. Paris. 44 pp.
49. De Lepervanche, C. M., Du tabac et principalement du tabac à fumer. Thèse. Paris. 44 pp.
50. Fraser, R. Thomas, An investigation into some previously undescribed tetanic symptoms produced by atropia in cold-blooded animals, with a comparison of the action of atropia on cold-blooded animals and on mammals. From the Transactions of the Royal Society of Edinburgh, Vol. XXV. Edinburgh. 489 pp. in 4.
51. Brandza, Démétrius, Histoire botanique et thérapeutique des gentianacées employées en médecine. Thèse. Paris. 90 pp.
52. Johannsen, Oscar, Ueber die Wirkungen des Kaffein. Diss. Dorpat. 35 pp.
53. Thau, Heinrich Martin, Ueber den zeitlichen Werth der Ausscheidungsgrösse des Chinins bei Gesunden und fieberhaft Kranken. Kiel. Diss. 1868. 14 pp.
54. Fickert, Franz, Experimentelle Beiträge über den Einfluss des Chinins bei Jauchevergiftung. Diss. Bonn. 1868. 30 pp.
55. Conzen, Otto, Experimentelle Untersuchungen über einige Ersatzmittel des Chinin. Diss. Bonn. 1868. 30 pp.
56. Schwenger, Heinr., Der Nachweis des Chinin im Harn. Dissertat. Bonn, 33 pp. 8.
57. Jansen, Wilh., Klinische Beiträge zur Kenntniss und Heilung des Keuchhusten. Diss. Bonn. 30 pp. 8.
58. Seegall, Wilhelm, Die Wirkungen des Chinin. Dissertation. Berlin. 32 pp.
59. Zalewski, Paul., Untersuchungen über das Coniin in forensisch-chemischer Beziehung. Diss. Dorpat. 74 pp.
60. Casaubon, A. L. Edmond, Étude physiologique de la conicine. Thèse. Paris. 1868. 206 pp.
61. Pelissard, Louis, Contributions à l'étude des effets physiologiques de la conine, de l'éthylconine, de l'iodure de diéthylconinum et de quelques autres poisons sur la fonction motrice des nerfs. Thèse. Paris. 114 pp.
62. De Girard, J., Recherches experimentales sur le laurier rose au double point de vue chimique et physiologique. Thèse. Montpellier. 45 pp.
63. Harley, John, The old vegetable neurotics: Hemlock, Opium, Belladonna and Henbane. London, Macmillan. 8.
64. Fronmüller, Klinische Studien über die schlafmachende Wirkung der narkotischen Arzneimittel. Erlangen. 101 pp. gr. 8.

65. Lippmann, Edmond, Étude sur la Coca du Pérou. Thèse. Paris. 72 pp.
66. De Paula Navarro, Étude sur la fève de Calabar. Thèse. Paris. 115 pp.
67. Adelheim, Edmund, Forensisch-chemische Untersuchungen über die wichtigsten Aconitumarten und ihre wirksamen Bestandtheile. Diss. Dorpat. 56 pp.
68. Credner, Ferdinand, Ueber Podophyllin. Giessen. 19 pp. 8.
69. Weyland, Ludw., Vergleichende Untersuchungen über Veratrin, Sabadillin, Delphinin, Emetin, Aconitin, Sanguinarin und Chlorkalium. Giessen. IV, 47 pp.
70. Krauss, Th., Ueber die Wirkungen des Santonin und Santonin-Natrons. Tübingen. 52 pp. 8.
71. Lacote, A. Dr., Des bases organiques naturelles et artificielles au point de vue chimique, physiologique et médical. Thèse. Montpellier. 94 pp.
72. Crum Brown and Fraser, On chemical constitution and physiological action. Part II. Edinburgh.
73. Laugier, Bernard, Des indications thérapeutiques de l'huile de foie de morue. Thèse. Montpellier. 44 pp.
74. Petersenn, Carl, Beiträge zur Kenntniss von dem Verhalten des putriden Giftes in faulendem Blute. Dorpat. 48 pp. in 8.
75. Zajączkowski, Julian, Zur künstlichen perulenten (und phlogistisch-septischen) Blutalteration. Diss. Dorpat. 141 pp. in 8.
76. Hilger, Albert, Ueber die Verbindungen des Jod mit den Pflanzenalcaloiden. Ein Beitrag zum Nachweis der Alcaloide. Mit 12 lithographischen Abbildungen. Würzburg, A. Stuber. 40 pp. in 8.

a) Unorganische Gifte und Arzneimittel.

1. Schwefel.

Schwefelwasserstoff. — Eine Vergiftung mit Schwefelwasserstoffgas, bei zwei Menschen tödlich verlaufen, wobei das Gas aus den Kalkabfällen einer Gasfabrik, welche in die Wasserleitung gerathen waren, sich entwickelt zu haben scheint, wird aus Dublin gemeldet (Pharm. Journ. Sept. p. 161). Das Journ. de Chim. méd. Sept. p. 429 theilt aus *Enghien* das Vorkommen tödlicher Asphyxie von 4 Arbeitern bei Rettungsversuchen eines in das Hauptreservoir der *Schwefelquellen* gestürzten Arbeiters mit, ebenso p. 427 mehrere Fälle von Erstickung durch *Gruben-* und *Cloakengase*, die indess alle glücklich geendigt zu haben scheinen.

Schwefligsaure, unterschwefligsaure und unterschwefelsaure Verbindungen. — Ueber die Schicksale der *schwefligsauren* und *unterschwefligsauren* Salze hat Rabuteau (Gaz. méd. de Paris. 12. 173) Versuche angestellt, indem er bei zwei Hündinnen 4,78 Gr. schwefligsaures Natron resp. 4 Gr. unterschwefligsaures Natron in wässriger Lösung in die Venen einspritzte und selbst innerlich 1 Mal 2 Gr. Natr. sulfurosum, 1 Mal 2 Gr. und ein anderes Mal 5 Gr. Natr. hyposulf. nahm. Bei den Thieren erschienen in den ersten Stunden Sulfite und Hyposulfite in kleinen Mengen im Urin, dagegen nicht bei Rabuteau, bei dem eine Vermehrung der

schwefelsauren Salze im Urin in den ersten 24 Stunden stattfand. Es scheint hiernach der Schluss gerechtfertigt, dass nur bei grossen Dosen anfangs Sulfite und Hyposulfite als solche eliminirt werden, während bei kleineren eine totale Verbrennung zu schwefelsaurem Salz stattfindet. Purgirende Wirkung beobachtete Rabuteau bei seinen Versuchen weder bei sich noch bei den Hündinnen. Zur Nachweisung der Sulfite im Urin benutzte Rabuteau Chlorkohlenstoff und Essigsäure, womit er 1/200000 Natronsulfit zu constatiren vermochte. Ganz anders wie Sulfite und Hyposulfite verhalten sich die *unterschwefelsauren Salze*, welche Rabuteau (Gaz. méd. 18. 242), und zwar Natr. hyposulfuricum und Magnesia hyposulfurica, theils selbst innerlich zu 5—10 Gr. nahm, theils in das Blutgefässsystem von Hunden, zu 5 resp. 3 Gr., einspritzte. Bei weiterem Gebrauche stellte sich danach leichtes Purgiren ein; überall aber fand eine Elimination des Hyposulfats als solches statt, die in 24 Stunden vollendet zu sein schien. Es wurden die Hyposulfate im Urin in der Weise nachgewiesen, dass zuerst die Sulfate durch Chlorbarium im Ueberschusse gefällt wurden, wodurch sich Abweichungen von der Norm nicht ergeben, und dann das Filtrat mit Salpetersäure gekocht wurde, um die Hyposulfate zu Sulfaten zu oxydiren, die dann wiederum als Barytsalz bestimmt wurden.

Schwefelsäure. — R. Bruzelius und E. Oedmansson (Sv. Läkar. Sällsk. Förhandl. 1868. p. 94. Nordiskt medicinsk Arkiv I. I. p. 15) berichten einen durch seinen eigenthümlichen Verlauf ausgezeichneten Fall von Schwefelsäurevergiftung, dessen Einzelnheiten hier um so mehr eine Stelle finden müssen, als in den deutschen medicinischen Journalen davon bisher keine Notiz genommen ist. Einem 30jährigen, seit 3 Jahren von leichtem Husten befallenen Mädchen wurde Leberthran verordnet; am 10. Nov. nahm sie nun irrthümlich statt dessen einen ganzen Esslöffel voll Vitriolöl. Unmittelbar darauf zeigten sich Schmerzen im Schlunde und Wunden an den Lippen und im Munde, Schmerzen in der Magengrube, Erbrechen einer kaffeebraunen Flüssigkeit und starke Drüsenanschwellung. Am 22. Nov. kam die Pat. in das Seraphimlazareth. Die Wunde in der Mundhöhle heilte, nur am weichen Gaumen waren noch hier und da weisse Ränder. Schmerz beim Schlucken unterhalb der Incisura sterni, Empfindlichkeit im Epigastrium. Am 30. Dec. begann das Erbrechen aufs Neue und klagte die Kranke darüber, dass feste Speisen sich auf einer Stelle fixirten, welche Localität der Cardia zu entsprechen schien. Das Erbrechen zeigte sich von Zeit zu Zeit und bildete am 24. Febr. eine blutige, kaffeesatzartige Masse. Der Appetit verschwand, die Abmagerung nahm zu und der Tod stellte sich am 4. März unter marastischen Symptomen ein. — Bei der Obduction wurde Folgendes beobachtet: Die Schleimhaut in der Mundhöhle und die obere Hälfte des Oesophagus war gesund, die Tonsillaroberfläche schwartig und narbig. In der unteren Hälfte des Oesophagus fand man eine Menge kleiner, längsgehender, bisweilen etwas schiefer-

farbiger Narben, den untersten Theil der Oesophagealschleimhaut gleichmässig verdickt, mit einigen grösseren, tieferen Narben, den Magen besonders klein. Die Schleimhaut in demselben war überall fest, glatt, etwas verdickt, stark schieferfarbig. Auf der Oberfläche zeigten sich eine Masse kleiner, durchscheinender, Sudamina ähnlicher Erhöhungen, welche bei mikroskopischer Untersuchung sich als cystenartige Ausdehnungen der Pepsindrüsen ergaben. In der Pars pylorica und in der Mitte der obern Curvatur wurde ein mehr als 5 Groschen grosser, narbiger Defect in der Schleimhaut, umgeben von geschwollenen, mit kleinen Cysten besetzten Rändern gefunden. Die Ränder gingen direct über in die Begränzungsmembran der Narben, welche sich überall glänzend und durchscheinend zeigte; das Antrum pylori war etwas über einen Zoll vom Pylorus derartig verdrängt, dass kaum eine Gänsefeder hindurchging. Die Narben setzten sich durch die ganze verdrängte Parthie fort, indem sie deren Umkreis einnahmen und mit einem ungleichen Rande und knapp $^1/_2$ Zoll vom Pylorus aufhörten. Der Pylorus, sowie das Duodemum erschienen gesund. Die Ventrikelwand an der Stelle der Strictur war bedeutend verdickt, welches hauptsächlich auf Rechnung der Muskulatur kommt.* Miliartuberkeln auf dem Peritonarum, der Schleimhaut, der Tuben und des Uterus, sowie auf der Milz und dem Epicardium.

Von noch grösserem Interesse ist ein von Osc. Wyss (Arch. für Pathol. p. 184) berichteter Fall, wo eine Köchin aus Verzweiflung über ihren chronischen krankhaften Zustand 2 Schluck Vitriolöl (Schwefelsäureverdünnung im Verhältnisse von 1 : 4) austrank, wonach zwar anfangs die gewöhnlichen Erscheinungen des Sulfoxysmus resultirten, am 8. Tage aber unter Würgen und Brechbewegungen ein langer, schwärzlich brauner, fetzig schlauchförmiger Körper entleert wurde, den die makro- und mikroskopische Untersuchung als die brandig zerstörten und in toto abgestossenen innern Häute mit einem kleinen Rest der Muskelschicht der Speiseröhre erwies, wonach zwar anfangs Besserung des Schlingens, aber bald zunehmende Abmagerung und Marasmus folgte, die den Tod in 2 Monaten herbeiführte. Die Section zeigte eine colossale Verkleinerung und Schrumpfung des Magens, völlige Zerstörung der Drüsen, sowie Verengerung und Verkürzung der Speiseröhre, endlich ein auffallend grosses Faserstoffgerinnsel im Herzen, wahrscheinlich eine Folge der Schwächung der Herzaction durch die Säure. Hervorzuheben ist, dass der Urin am 1. Tage der Vergiftung keine freie Säure, wohl aber bedeutende Mengen schwefelsaurer Salze enthielt, die auch am 2. Tage, jedoch weniger erheblich, vermehrt waren, und dass derselbe keinen Eiweissgehalt, wohl aber Faserstoffcylinder documentirte.

Endlich verdient auch ein in Tunbridge Wells Infirmary von Wardell (Brit. med. journal. Sept. 17. p. 325) beobachteter Fall Erwähnung, wo eine 40jähr. Magd 5 Unzen einer zur Hälfte aus käuflichem Vitriolöl, zur Hälfte aus Wasser bestehenden Flüssigkeit wahrscheinlich in selbstmörderischer Absicht trank und da-

nach in der äusserst kurzen Zeit von $3^1/_2$—4 Stunden zu Grunde gegangen zu sein scheint. Der rasche Tod erklärt sich aus dem Leichenbefunde, indem sich an der grossen Curvatur des Magens eine 3 Zoll lange Rissstelle fand, durch welche ein Theil des Mageninhaltes in die Bauchhöhle sich ergossen hatte, weshalb auch verschiedene der Baucheingeweide — unter andern die Leber in der Tiefe von 2 Linien — von der Säure corrodirt waren.

2. Selen.

Nach Rabuteau (Gaz. hebdom. 13. 16) verhalten sich die *selenigsauren* und *selensauren Verbindungen* im Organismus ganz verschieden. Im Harn findet sich bei Thieren nach Einbringung von selenigsaurem Natron selenige Säure als solche wieder; die Selensäure wird dagegen reducirt und als Selenwasserstoff mit dem Athem sehr deutlich ausgeschieden. Selenigsaures Natron tödtet innerlich zu 0,8 Grm. Hunde nicht, dagegen zu 0,5 Grm. Kaninchen unter den Erscheinungen der Asphyxie in 85 Min., direct in das Blut gebracht zu 0,1—0,25 viel rascher (in 5 Minuten bis $^1/_4$ Stunde). Ganz eigenthümlich ist der Befund im Blute, das eigenthümliche prismatische Krystalle von 0,002—0,004 Millimeter Breite und der fünf- bis zehnfachen Länge oft in grösserer Anzahl als rothe Blutkörperchen enthalten soll. Diese Krystalle sind weder selenigsaurer Kalk noch Selenmetall und werden von Rabuteau als die mechanische Ursache der Asphyxie angesehen. Unlösliche Verbindungen der selenigen Säure, wie selenigsaures Kupfer, schienen giftige Wirkung nicht hervorzurufen. Die Intoxication durch Verbindungen der Selensäure mit Kali oder Natron, die bei Einführung von 0,1—0,25 Grm. in das Blut ebenfalls den Tod von Hunden bedingen können, äussert sich zuerst durch Erbrechen und wässrige, ja blutige Diarrhoe, dann durch einen Schwächezustand, während dessen fortwährende Exhalation von Selenwasserstoff stattfindet, dem Rabuteau die eigentliche toxische Action der selensauren Salze zuschreibt; diese Exhalation kann schon in 5 Minuten auftreten und mehrere Tage, da der Tod oft sehr spät erfolgt, anhalten. Die Krystalle, die nach selenigsauren Salzen im Blut auftreten, sind hier nicht vorhanden, obschon das Blut ebenfalls sehr dunkel und flüssig, jedoch gerinnungsfähig ist. Nach der Vergiftung durch selensaures Natron kann das Herz von Säugethieren noch $^3/_4$ Stunden nach der Vergiftung fortschlagen.

3. Tellur.

Tellurige Säure und *Tellursäure* verhalten sich nach Rabuteau's Versuchen (Gaz. hebdom. 16) hinsichtlich ihrer toxischen Wirkung und Ausscheldung genau wie die entsprechenden Verbindungen des Selens.

4. Jod.

Acute Jodvergiftung. — Die so seltene *Vergiftung mit Jod* repräsentirt ein von Hermann (Petersb. med. Ztschr. H. 11 u. 12 p. 336) im Obuchoff'schen Hosp. zu Petersburg beobachteter Fall von *Selbstvergiftung durch 2 Unzen Jodtinctur*, die bei leerem Magen genommen wurden und die Erscheinungen einer Gastritis acuta (Brennen im Halse, Schmerzen vom Schlunde bis zum Magen und Dünndarm, Erbrechen anfangs schleimig seröser, dann blutiger Massen, Durchfall breiiger, dunkler, später blutiger Massen) und davon abhängigen Collapsus (kühle Haut, kleinen Puls bei verstärkter unregelmässiger Herzaction) ohne Beeinträchtigung des Nervensystems (von Präcordialangst und etwas Ohrensausen abgesehen), sowie den Tod in 33 Stunden zur Folge hatten. Von besonderem Interesse in symptomatologischer Hinsicht ist die fast totale Unterdrückung der Harnsecretion, so dass in 33 St. kaum 3 Essl. Urin entleert und p. m. in der Blase nur einige Drachmen vorgefunden wurden, während Leber u. a. Drüsen nicht afficirt waren, ferner der besonders nach stattgehabtem Erbrechen starke Jodgeruch des Athems und ein gleicher der Stühle. Die Section ergab bedeutende Leichenstarre, starke Blutfüllung der grossen Venen und der capillaren Gefässe der Pia bei auffallender Blutarmuth der Rindensubstanz des Gehirns, starke Injection am Palat. dur. et molle, zerstreute orangegelbe, von leicht abziehbaren Membranen gebildete Flecke auf Uvula, Vel. palat. und besonders stark auf der hintern Pharynxwand, continuirliche Pseudomembranen vom Schlunde bis zum Magen, sowie auf beiden Seiten der Epiglottis bei erodirter Schleimhaut und Oedem der submucösen Schicht, in den Morgagnischen Taschen, fleckenartig zerstreut auch auf den Stimmbändern und den unter ihnen liegenden Larynxtheilen bei Integrität der Trachea, Schwellung und Entzündung der Bronchien bis zu den feinsten Verzweigungen, Lungenemphysem bei blutleerem Parenchym, orangegelbe Farbe und Schwellung der Magen- und Duodenalschleimhaut, die nicht exulcerirt war, capilläres Blutextravasat im Centrum jedes Acinus der stark angedeuteten Labdrüsen, Cirrhose und ikterische Färbung der Leber, starke Füllung der Lebervenen und Nierenhyperämie. Durch die chemische Untersuchung wurde in 31,3 Grm. Mageninhalt 0,0182 Grm. Jod, in 91,3 Grm. Lebervenenblut 0,0209 Grm. Jod, im Dickdarm fast ebensoviel Jod als im Mageninhalt, im Dünndarm eine geringere Quantität constatirt; der Harn zeigte deutliche Jodreaction, dagegen die Galle keine Spur davon.

Elimination des Jods. — Von Rabuteau (Gaz. méd. de Paris. 14. 190) rühren neue Studien über die *Elimination des Jods nach Einverleibung von Jodkalium, Jodnatrium, Jodblei, Jodoform und Jodtinctur* her. Um das Jod im Speichel oder Urin in sehr schwachen Mengen, wo nicht directer Zusatz es nachweist, zu constatiren, wurde eine gewisse Menge dieser Flüssigkeiten mit etwas

Kali oder Natron eingedampft und der Rückstand in einer Porcellanschale geglüht, dann der Rückstand in wenig destillirtem Wasser gelöst und filtrirt; im Filtrate war weniger als $^1/_{100000}$ Jod und wenn dasselbe nur 10 Centimeter betrug selbst $^1/_{1000000}$ (mit Stärkekleister und Salpetersäure) nachweisbar. Der Urin eines Mannes, der in 2 Tagen 1 Grm. Jodkalium genommen, zeigte Jod 24—28 Stunden nach dem Aufhören der Einfuhr sehr deutlich direct, in 50—54 Stunden nach Incineration, dagegen nicht nach 90—96 Stunden. Rabuteau nahm 5 Tage hinter einander jeden Morgen nüchtern 1 Grm. Jodkalium in 40 Grm. Wasser gelöst; schon nach 10 (nicht nach 5 Min.) gaben Speichel, Nasenschleim und Urin deutliche Jodreaction; ebenso 48 Stunden nach der letzten Einfuhr, während von 65—81 Stunden zum Nachweis des Jods Incineration statthaben musste, und von 81—105 Stunden kein Jod mehr constatirt werden konnte. Bei einer Kranken, die längere Zeit täglich 2 Grm. erhalten, wurde Jodreaction direct im Urin der 43—48 Stunden, durch Incineration höchst characteristisch zwischen 65 und 87 Stunden und deutlich, aber schwach zwischen 93 und 96 Stunden, später nicht mehr gefunden; bei einem Patienten, der täglich 3 Grammen 8 Tage lang erhielt, zwischen 84 und 96 Stunden im Urin durch Incineration, bei einem Patienten, der täglich 4 Grammen 3 Tage lang nahm, zwischen 58 u. 62 Stunden direct, von 65—71 St. durch Incineration stark, von 85—96 St. schwach, dagegen nicht mehr zwischen 108 u. 112 St.; bei einem solchen, der 5 Tage hinter einander 4 Grm. täglich erhielt, durch Incineration noch zwischen 111 und 121 Stunden; bei einem weitern nach 6tägigem Gebrauch von 3 Grm. zwischen 90 und 95 Stunden, nicht mehr zwischen 112 und 124 Stunden erhalten. Nach Einreibung frischer Jodkaliumsalbe ohne Jodzusatz constatirte Rabuteau bei sich deutliche Mengen von Jod im Urin, am Morgen nach der Abends vorher geschehenen Einreibung durch Incineration in den spätern Stunden des Tages direct, ebenso am folgenden, dagegen am 4. nicht mehr direct, am 5. gar nicht mehr. Nach 1stündigem Aufenthalte in einem 100 Grm. Jodkalium haltenden Bade, ebenso in einem solchen von 150 Grm. fand sich bei Rabuteau kein Jod im Harn. Nach 2 Grm. Jodnatrium — welches beiläufig bemerkt Rabuteau behufs therapeutischer Anwendung schmelzen lässt, um sämmtliches Jodat zu entfernen (vrgl. den vorj. Ber.) — fand Rabuteau in seinem Urin das Jod nach 5 Min. nicht direct, wohl aber nach Incineration, in seinem Speichel auch durch letztre nicht, wohl aber nach 7 Min., von da ab bis zur 60 Stunde direct, von welcher Zeit ab die Reaction bald undeutlich wurde und verschwand. Nach 2maliger Einreibung von 5 Grm. Jodbleisalbe (4 : 30) binnen 24 Stunden lieferten 150 Grm. Urin von der 9. bis 14. Stunde nach der ersten Einreibung eingedampft den Nachweis des Jods, der früher nicht geliefert werden konnte, und ebenso 10 und selbst 20 Stunden nach der 2. Einreibung, später nicht mehr; der Speichel gab zu allen Zeiten negatives Resultat. Nach Jodoformsalbeeinreibungen fand R. das

Jod fast 3 Tage lang. Bei einem Kranken, dem Jodtinctur mit Wasser und Jodkalium in die Tunica vaginalis testiculi eingespritzt war, gab der Urin von 22—24 Stunden, ebenso von 46—48 Stunden direct, der von 70—73 St. nach Evaporation die Reaction.

Wirkung des Jods und Quecksilbers auf den Stoffumsatz im Organismus. — von Boeck (Zeitschr. für Biologie. V. 3. p. 394) prüfte den Verbrauch des Eiweisses im Körper unter dem Einflusse des *Quecksilbers* und des *Jods*, indem er zwei Syphilitischen Nahrung von gleichbleibendem Stickstoffgehalte gab und den Stickstoffgehalt der Faeces und des Urins unter dieser Diät und nach Einführung von Quecksilber bei dem Einen (durch 8tägige Schmiercur bis zu hochgradiger Salivation) und von Jod bei dem Andern (durch 6tägige Darreichung von 10 Proc. Jodwasserstoffsäure, die täglich zu 15 Grm., entspr. 1,49 Grm. Jod, dargereicht wurde), untersuchte. Es ergab sich dabei, dass unter dem Einflusse des Quecksilbers eine Aenderung der Ausgabeposten und insonderheit der Stickstoffausscheidung nicht eintritt, die auch durch den Speichelfluss eine wesentliche Verstärkung nicht erfährt, wie ferner eine Alteration der Harnsäureausscheidung ebenfalls nicht zu constatiren war. Ebenso zeigte Jod keinen nennenswerthen Einfluss und glaubt B. die entgegenstehenden Resultate Rabuteau's (siehe oben) daraus erklären zu können, dass bei den Versuchen R.'s der Einfluss der Zufuhr nicht gehörig berücksichtigt wurde.. Aus B.'s Versuchsresultaten geht hervor, dass die beiden Stoffe nicht auf das circulirende, sondern auf das in den organisirten Formen befindliche Eiweiss wirken und dass die dadurch bedingten Veränderungen und Heileffecte bei Syphilis ohne Betheiligung des Eiweissumsatzes hervortreten. Im Urin des mit Jod behandelten Patienten wurde viel Jod gefunden.

5. Brom.

Die *physiologische Wirkung des Bromkaliums* ist nicht nur von Saib Mehmed und Zäpfel in ihren Dissertationen (Lit.-Vz. Nr. 2 u. 3), sondern auch von Purser in Dublin (Dubl. quart. Journ. May. 321) zum Gegenstande ausführlicher Untersuchungen gemacht. Im Wesentlichen haben dieselben indess keine Bedeutung für den Pharmaceuten und da sie nur in untergeordneten Dingen die früheren Arbeiten von Eulenburg und Guttmann, Laborde, Martin-Damourette und Pelvet, die im Berichte f. 1867 p. 436—440 ausführlich referirt wurden, modificiren, ausserdem aber die Streitfragen durch dieselben noch keineswegs zum Abschlusse gebracht sind, so können sie hier füglich übergangen werden. Wir glauben dagegen hervorheben zu müssen, dass

Bromkalium als Mittel gegen chronische Metallvergiftung, wie Mercurialismus und Plumbismus, wogegen es ursprünglich von Rabuteau (Gaz. hebdom. 12. 177) empfohlen wurde, nach Versuchen von Bucquoy und Sée an bleikranken Menschen, da es sowol

bei Colica saturnina als bei Epilepsia saturnina gute Dienste leistete, sich zu bewähren scheint. Banzolini (Literatur-Verzeichn. Nr. 4) hat darüber in seiner These detaillirtere Mittheilungen gemacht.

Toxische Wirkung des Bromkaliums. — Einen Fall, wo Bromkalium schädlich wirkte, beobachtete Porter (Amer. Journ. of med. Sc. July. p. 43) an einer Dame, die ausserordentlich empfindlich gegen alle Arzneimittel war. Nur 4 Gran Bromkalium brachten bei ihr sogleich Eingeschlafensein der Extremitäten und schiessende brennende Schmerzen im ganzen Körper hervor; beide Affectionen gingen ohne üble Folgen vorüber. — In der Sitzung der Clinical Society vom 26. Nov. (Med. Times Dec. 11 p. 695) berichtete Cholmeley über einen Fall von Hautausschlag bei einem Epileptiker, der 20 Tage hindurch 3—10gränige Dosen Bromkalium und 6 weitere Tage anfangs 3 Mal 15 Gran, dann 3 Mal 25 Gran erhalten hatte. Das Exanthem, welches sich unter allgemeinem Unwohlsein, Kopfschmerzen und Häufung der epileptischen Anfälle entwickelte, brach an Gesicht und Beinen aus und wurde rasch sehr häufig und schmerzhaft; es wird als windpockenähnlich beschrieben, jedoch mit dem Unterschiede, dass die Bläschen, anstatt einzutrocknen, an vielen Stellen zusammenflossen und die so gebildeten Gruppen Neigung sich zu vergrössern und zahlreiche Eiterpunkte zeigten. Erst nach 4 Wochen war es abgeheilt, trat aber sofort wieder an den Beinen auf, als Bromkalium von Neuem gegeben wurde, so dass es keinem Zweifel unterliegt, dass dasselbe durch das in Frage stehende Medicament hervorgerufen wurde. Uebrigens hat schon Voisin im Jahre 1866 eine Form von Acne beschrieben, die er an 6 Patienten beobachtete und welche mit dem von Cholmeley beobachteten Exantheme vollkommen übereinzustimmen scheint. Dass Acne nach Bromkalium nicht selten vorkommt, ist eine bekannte Thatsache, die auch durch die Behauptung von H. Beigel nicht widerlegt wird, dass dieser Ausschlag bei Epileptischen überhaupt spontan entstehe und von ihm z. B. auch nach subcutaner Injection von Morphin wahrgenommen sei. Ob, wie Gatumeau (Lit.-Vzchn. Nr. 6) will, nur grosse Dosen von reinem Bromkalium, dagegen schon sehr kleine eines mit Jodkalium verunreinigten Bromkaliums das Auftreten von Acne bedingen können, ist zweifelhaft.

Ein merkwürdiger Fall von Bromkaliumwirkung wird von J. Lockhart Clarke (Brit. med. Journ. Oct. 30. p. 464) erzählt. Danach bekam ein Kranker nach 2 Dosen von 1/2 Drachme, die er in Intervallen von 6 Stunden Morgens und Nachmittags nahm, einen Zustand von Geistesstörung, so dass er glaubte, Alles was sich um ihn ereignete, sei nur ein Traum und so dass er nach dem Erwachen aus dem Schlafe am folgenden Morgen keine Ahnung von demjenigen hatte, was er am Abend vorher gethan hatte.

6. Stickstoff.

Vergiftung mit Ammoniak. — Hiervon liegen mehrere Beispiele aus diesem Jahre vor. So theilt Dr. Thomas im Journal de Chim. méd. Mai. p. 208 eine Vergiftung mit, wo ein Arbeiter in einem fremden Hause anstatt des beabsichtigten Schnapses mit einem Zuge ein Glas zum Waschen einer aufgetriebenen Kuh bestimmten ammoniakalischen Flüssigkeit (45 oder 50 Grm.) austrank, wonach er einen furchtbaren Schrei ausstiess, auf welchen ein Zustand von Suffocation und starke Schmerzen im Munde und Magen folgten. Reines Wasser und Essigwasser, sowie Kitzeln des Zäpfchens, wodurch Erbrechen blutig gestreifter Massen erfolgte, schienen etwas Erleichterung zu schaffen, so dass der Kranke zu Hause gehen konnte; doch ½ Stunde darauf stellte sich tiefe Prostration und ein Gefühl von ausserordentlicher Trockenheit den Oesophagus entlang, reichliche blutige Speichelabsonderung (Mund und Gaumen waren ihres Epithels beraubt) und hin und wieder Erbrechen von mit vielem Schleime gemischtem Blute, Unvermögen Flüssigkeit zu schlucken, und heftiger Stuhlzwang, wobei Entleerung von ½ Nachttopf voll reiner Blutklumpen stattfand, ein. Die blutigen Stühle wiederholten sich häufig; der Kranke wurde kälter und schwächer und starb nach 11 Stunden bei vollem Bewusstsein. — Ein zweiter Fall findet sich im Julihefte desselben Journals p. 368 von Eugène Christen mitgetheilt. Hier nahm ein 68jähr. Mann von schwachem Geruchsvermögen in der Absicht, sich ein leichtes Purgans aus Magnesia zu präpariren, zum Anrühren derselben statt Wasser etwa 30 Grm. Ammoniak-Flüssigkeit und als er das brennende Gefühl durch Wassertrinken beseitigen wollte in der Hast noch einmal aus demselben Gefässe eine noch eben so grosse Menge Ammoniak. Auch hier erfolgte der Tod trotz ärztlicher Behandlung und zwar in etwa 3 Stunden, doch differirt die Symptomatologie, insofern hier von blutigen Entleerungen nach oben oder unten keine Spur, dagegen bei sehr geschwollener Zunge und reichlicher schleimiger Absonderung aus dem Munde Erstickungszufälle bei starkem Schleimrasseln, immer heftiger werdend, den Tod bedingten.

Stickoxydul. — Im Berichte für 1868 p. 458 haben wir der Angabe von Sauer gedacht, wonach Stickoxydul in einem gewissen Verhältnisse mit atmosphärischer Luft gemischt, Anästhesie bedingen soll ohne Cyanose herbeizuführen. Diese Angabe findet Bestätigung durch Andrews (Chicago Med. Examiner, Nov.), welcher dem Stickoxydul geradezu Sauerstoff hinzufügt, und zwar im Verhältniss von 1:5—1:2. H. M. Lilly (American Journal of Pharm. March. p. 426) glaubt, dass $^1/_6$ Oxygen genüge.

Sauer (Berl. klin. Wchschr. 34) scheint sein Verfahren selbst wieder verlassen zu wollen und erklärt ein *Gemisch* von 16 Liter Stickstoffoxydul, ¾ Liter Luft und den Dämpfen von 6 Grammen Chloroform für das zu Zahnoperationen geeignetste Anästheticum,

das sehr tiefe und lang anhaltende Anästhesie ohne Muskelstarre, Cyanose und Irregularität des Pulses und ohne Erbrechen und Uebelkeit nach dem Erwachen hervorbringe.

Salpetrige Säure. — Nach Gamgee wirken *salpetrigsaure Verbindungen,* so Lösungen von Alkalinitriten bei directer Zumengung zum Blute oder Inhalation von Amyl- oder Aethylnitrit, auf Thierblut in der Weise, dass die Farbe desselben chocoladebraun wird, ohne dass Form oder Umfang der Blutkörperchen sich ändern, und dass die Hämoglobinstreifen sehr schwach werden und im Roth ein neuer Streifen, der mit dem des Hämatins in saurer Lösung zusammenfällt, entsteht, welcher bei Zusatz von Ammoniak unter Dunkelwerden das Orange verschwindet und durch Neutralisation wieder hervortritt. Ammoniumsulfhydrat lässt die beiden Oxyhämoglobinstreifen und nachher den Absorptionsstreifen des reducirten Hämoglobins wieder auftreten. Schüttelt man das durch Nitrite veränderte Blut mit Kohlenoxyd, so verliert es keinen Sauerstoff, selbst nicht bei fortgesetztem Kochen im Vacuum, und mit Kohlenoxyd gesättigtes Blut wird durch Nitrite nicht verändert. Während das durch Nitrite veränderte Blut die Fähigkeit atmosphärischen Sauerstoff zu fixiren fast ganz eingebüsst hat, bläut es Guayakpapier und behält somit wie das Kohlenoxydblut das Ozonisationsvermögen des Blutes. Die aus dem Nitritblute erhaltenen Hämoglobincrystalle haben die Form des normalen Hämoglobins, sind aber braun und geben das Spectrum des Nitritblutes; sie stellen eigne Verbindungen dar, die Gamgee vom Amylnitrit, Kali-, Natron- und Silbernitrit erhalten hat. Die Menge der in Verbindung mit dem Blutfarbstoff tretenden Nitrite wechselt sehr; bei vollständiger Wirkung scheint 1 Mol. Farbstoff sich mit 1 Mol. des Nitrits zu verbinden.

Auffindung von Salpetersäure im Harn. — Wenn man bei dem Versuche eine Salpetersäure-Vergiftung zu constatiren, die Säure nicht im Darmkanal mehr auffindet, so muss man sich nach Carles (Journ. de Méd. de Bruxelles, Bd. 46, S. 270) an den gelassenen Harn halten, da Salpetersäure erfahrungsgemäss in die Excrete übergeht. Man sättigt zu diesem Zweck den Harn mit kohlensaurem Kali, verdunstet zur Trockne unter schliesslicher Steigerung der Temperatur auf 125°, erschöpft den Rückstand zuerst mit warmem concentrirtem Weingeist, nimmt ihn dann in Wasser auf und destillirt die filtrirte wässrige Lösung mit Schwefelsäure. Das Destillat wird wieder mit kohlensaurem Kali neutralisirt, eingedampft und in einer Retorte mit frisch bereitetem Eisenchlorür und Salzsäure versetzt. Man erhitzt nun und leitet die entweichenden Dämpfe in eine Eisenvitriollösung, welche eine mehr oder weniger braune Farbe annimmt, wenn Salpetersäure zugegen war.

7. Phosphor.

Zur Casuistik der Phosphorvergiftung. — Aus Paris wird uns ein auffallender Fall von Giftmord mit Phosphor im Journ. de Chim.

méd.. Juin. p. 268 mitgetheilt, wo eine Mutter durch Darreichung von Phosphor sich ihrer zwei Kinder zu entledigen versuchte. Seit 6 Monaten bemerkten die Nachbarn, dass die Gesundheit der Kleinen abnahm und bald darauf starb das Mädchen nach kurzer Krankheit. Die Mutter, Argwohn befürchtend, brachte den Knaben ins Hospital Necker, wo er die sorgfältigste Pflege hatte. Nichts destoweniger wurde er nach den Besuchen seiner Mutter immer kränker und ein bei derselben dort gefundener Kuchen enthielt weissen Phosphor, der von gewöhnlichen Zündhölzchen abgelöst war. Ein analoger Fall von Vergiftung eines Kindes durch Phosphor, den die eigne Mutter demselben im Hospitale, also unter den Augen der Aerzte verabreichte, kam vor einer Reihe von Jahren in Göttingen vor. Wahrscheinlich zur Casuistik der Vergiftung durch fremde Hand gehört ein Fall von Phosphorismus acutus, den Ad. Reifer in Dsikow (Wien. med. Presse. 7) mittheilt, wo eine Frau nach dem Genusse eines Hirsebreis starb, dessen Reste zu der rasch tödtlichen Vergiftung von 5 Schweinen führten, in deren Mageninhalt der Phosphor durch Leuchten bei der Section und später im Mitscherlich'schen Apparate constatirt wurde, während der Phosphornachweis in den Leichentheilen der etwa 100 Stunden nach der Vergiftung gestorbenen Frau misslang.

Selbstvergiftungen durch Phosphor werden von den verschiedensten Seiten mitgetheilt, u. A. drei aus Brüssel, durch Mathieu (Presse méd. Belge. 1) und von Desmarbaix und Wilmart (ebendas. 25), sämmtlich durch Zündholzköpfchen, ein weiterer aus Berlin, durch Knoevenagel (Berl. klin. Wchschr. 16). Ein von Frederick Waterhoure (Brit. med. Journ. Oct. 23. p. 454) berichteter Fall, mit Genesung endigend, obschon eine ziemlich beträchtliche Quantität von James Phosphorpaste genommen zu sein scheint, die indess theilweise durch die rasch angewandte Magenpumpe entfernt wurde, ist von Interesse, weil sich im Beginn der Vergiftung tetanische Krämpfe und selbst Opisthotonos einstellten, die zu der irrigen Annahme von Seiten des Arztes führten, es sei ein Rattengift genommen, welches Phosphor und Strychnin zusammen enthalte.

Oekonomische Vergiftungen, z. B. von Kindern durch Zündhölzchen, meldet u. A. das Journ. de Chim. méd. Juill. p. 318.

Zur Theorie und Behandlung der Phosphorvergiftung. — Einen Vermittlungsvorschlag zwischen den Anhängern der Theorie, dass der Phosphor als Phosphorwasserstoff (Schuchardt, Dybkowski) toxisch wirke, und denen, welche nach Munk und Leyden in der Phosphorsäure das toxische Agens sehen, macht Lecorché (Arch. gén. de Physiologie. Janv. Févr.). Nach ihm ist bald erstrer, bald letztrer Schuld und soll sich Phosphorwasserstoff theils im Magen, wo der Phosphor mit nascirendem Wasserstoffe in Contact kommt, theils im Blute vermöge unvollständiger Verbrennung des Phosphors bilden. Bei den im nüchternen Zustande befindlichen Thieren geht der Phosphor nach Lecorché als Phos-

phorwasserstoff in das Blut über, weil er nicht die zur Oxydation nöthige Menge Sauerstoff im Magen findet; auf die Vergiftung durch diesen Stoff folgt dann die Intoxication durch Phosphorsäure, da der Phosphorwasserstoff durch den Sauerstoff des Blutes oxydirt wird. Letzteres soll indess nicht bei sehr schwachen Thieren, bei denen der Sauerstoff mangelt und die Temperatur gesunken ist, geschehen, wo der Tod dann durch Phosphorwasserstoffvergiftung erfolgt. In beiden Fällen soll eine Verschiedenheit des spectroscopischen Befundes existiren; bei der auf Phosphorsäure beruhenden Vergiftung soll das Blut in Folge von Zerstörung der Blutkügelchen die beiden Hämoglobinstreifen nicht zeigen, während solche bei Vergiftung mit Phosphorwasserstoff nach dem Schlagen des Blutes hervortreten sollen. Den Ikterus hält Lecorché für einen Blutikterus, bedingt durch die Auflösung der Blutkörperchen durch die Phosphorsäure, und leitet eben davon das Zustandekommen der Hämorrhagien ab. Schade dass die Auflösung der Blutkörperchen in der Phosphorvergiftung nichts weniger als eine erwiesene Thatsache ist, dass für den Ikterus auch andere Erklärungsursachen möglich und sogar viel wahrscheinlicher sind; schade auch für Lecorchés Theorie, dass der Phosphor nicht allein in Combination mit Wasserstoff oder Sauerstoff, sondern auch als solcher in das Blut eintritt, wie dies durch die verschiedensten deutschen Forscher (vergl. diesen Bericht für 1866) evident dargethan ist.

Eug. Ménard (Literat. Vz. O.) betrachtet als die Erstwirkung des Phosphors eine Alteration des Blutes, bestehend in Abnahme des Blutfaserstoffs und beträchtlicher Zunahme des Fettes im Blute, die sich sowohl chemisch als mikroskopisch nachweisen lässt. Prof. Ritter in Strassburg fand in dem auf Ménard's Veranlassung untersuchtem Blute von Hunden das Fett stark vermehrt, und zwar da, wo Phosphor in Oel gelöst gegegeben war, um das Doppelte der normalen Menge, da wo der Phosphor mit Amylum emulgirt worden war, statt normaler 2 pr. Mille 3,41—3,47 pr. Mille. Ménard constatirte mikroscopisch Fetttröpfchen und feine nadelförmige Krystalle, entweder isolirt oder sternförmig gruppirt, welche sich in Aether auflösten; dieselben fanden sich im Blute der Pfortader, Drosselader und der Ekchymosen. Die Blutkörperchen fand Ménard intact, nur einzelne fein granulirt. Aus der fraglichen Blutveränderung sollen nach Ménard die übrigen Erscheinungen des acuten Phosphorismus sich ableiten, und zwar nicht nur die Hämorrhagien, welche bei einem solchen zu Stauungen geneigten Blute leicht durch Berstung der feinsten Haargefässe entstehen können, sowie die fettige Entartung diverser Organe, die früher oder später erkranken sollen, je nachdem ihr Stoffwechsel mehr oder weniger rege ist, sondern auch die Hirnerscheinungen, welche Ménard gleichfalls als von Stauungen in den Capillaren des Gehirns abhängig betrachten möchte, und endlich die Gelbsucht, für welche er wenigstens bei seinen Versuchen an Hunden einen mechanischen Grund nicht auffinden konnte.

Chevallier (Journ. de Chim. méd. Avr. p. 163) hat sich gegen die Anschauungen von Mialhe (vgl. den vorj. Ber.) über Phosphorresorption ausgesprochen und sich aufs Neue zu den Ansichten bekannt, welche 1859 von Poggiale in einem Berichte über eine Arbeit von Reveil aufgestellt sind. Der Hauptsatz in diesem Referate ist der, dass der Phosphor nicht bloss deshalb giftig wirke, weil er sich im Organismus oxydirt, doch spricht sich Chevallier sehr reservirt darüber aus, worauf denn eigentlich die Giftigkeit des Phosphors beruhe, indem er es als wahrscheinlich erklärt, dass der Phosphor durch ein Gas wirke, was nun sowohl Phosphor in Dampfform als Phosphorwasserstoff sein kann. Chevallier scheint von der *Anwendung des Terpentinöls als Antidot der Phosphorvergiftung* sich vielen Erfolg zu versprechen und führt dafür ausser dem im vorjähr. Jahresb. citirten Vergiftungsfalle die neueren Experimente von Personne (Comptes rend. LXVIII. p. 543) an, deren Schlussätze er folgendermassen formulirt: Alle Thiere, welche Phosphor ohne Terpentinöl erhielten, starben in verschiedenen Zeiträumen; diejenigen, denen zuerst Phosphor und einige Stunden später Terpentinöl beigebracht wurde, zeigten zwar Vergiftungserscheinungen, gingen aber nicht zu Grunde; endlich bekamen Thiere, welche unmittelbar nach dem Phosphor Terpentinöl erhielten, nur leichtes Unwohlsein und keine tieferen Krankheitserscheinungen. Bei genauerer Untersuchung findet man indess, dass von den 10 auf die eine oder die andere Weise antidotarisch mit Terpentinöl behandelten Hunden doch 2 gestorben sind, während allerdings die ohne Antidot gelassenen Hunde nach denselben Phosphormengen sämmtlich zu Grunde gegangen sind. Personne glaubt, dass das Terpentinöl die Oxydation des Phosphors im Blute verhindere, wofür er auch anführt, dass sein Mitarbeiter Carles den Phosphor als solchen im Urin der vergifteten Hunde nachgewiesen habe, wie er selbst denselben im Blute, was aber bekanntlich nichts Neues ist, constatirte. Immerhin verdient das Mittel weitere Prüfung, da die bisherige antidotarische Behandlung der Phosphorvergiftung noch viel zu wünschen übrig lässt, umsomehr aber weil eine neuere Beobachtung am Menschen, die Sorbets in Gaz. de hôpitaux 65 publicirt, sehr zu Gunsten des Antidots spricht. Sorbets vermochte bei einer aus 3 Personen bestehenden Familie, welche ein Gericht Bohnen consumirt hatte, zu welchem die Ehefrau nicht unbedeutende Mengen mit Phosphorzündholzmasse zum Zwecke der Rattenvertilgung vergifteten Speck benutzt hatte, durch schleunige Darreichung einer Terpentinöl-Emulsion gewissermassen die ganzen Erscheinungen der Phosphorvergiftung abzuwenden, so dass die Patienten nur etwas Magenschmerzen, Druck in der Herzgrube und Neigung zum Erbrechen bekamen, aber vom zweiten Tage ab als völlig genesen betrachtet werden konnten. Auch Andant (Bull. de Thèrap. Mars 30) hat einen weiteren Fall von Selbstvergiftung durch Phosphorzündhölzchen beschrieben, der durch Terpentinöl geheilt sein soll; doch ist dieser Fall nicht concludent, denn es handelt sich

um ein robustes Frauenzimmer, das etwa ein Dutzend Köpfe von Zündhölzchen genossen hatte, welche Menge nur geringen toxischen, natürlich aber keinen tödtlichen Erfolg haben konnte.

8. Arsenik.

Zur Casuistic der Vergiftung mit Arsenikalien. — Ein sehr starkes Contingent zur Arsenvergiftung stellt dies Jahr Grossbritanien, und zwar sowohl in Hinsicht auf zufällige, als auf absichtliche Vergiftungen. Unter den zufälligen wollen wir einen Fall vorausstellen, der die *Gefährlichkeit der äusseren Application von Arsensalben auf wunde Flächen* darthut. In Glasgow wurde ein Krebsdoctor zu 4 Monaten Gefängniss verurtheilt, weil er den Tod einer an chronischer Bruchdrüsen-Entzündung leidenden Frau dadurch verschuldet hatte, dass er ihr zuerst ein Blasenpflaster auf die Brust gelegt und dann verschiedene Male arsenikhaltige Salbe auf die Wundfläche applicirte. Ausser heftigem Schmerze an der Applicationsstelle stellte sich bald auch Kopfschmerz, Uebelkeit, Erbrechen, Durst, Herzklopfen, Gefühl von Eingeschlafensein und Ameisenkriechen in den Extremitäten und nach zwei eigenthümlichen, epilepsieähnlichen Anfällen der Tod ein. Nach Th. Graham, der den Fall im vorj. Nov. Hefte des Glasgow med. Journ. mittheilt, wies die Section Oedem der Lungen, starke Entzündung und Extravasation im Magen nach und wurde das Gift in Leber, Nieren und Dünndarm, dagegen nicht in Milz und Blut chemisch nachgewiesen.

Eine Massenvergiftung mit Arsenik, aus eigenthümlichen Ursachen hervorgegangen, kam zu Waltham bei Canterbury vor, wo mehr als ein Dutzend Personen unter den Erscheinungen der Cholera erkrankten und zwei starben. Alle hatten Wasser aus einem und demselben Eimer getrunken, in welchem früher ein arsenikhaltiges Waschwasser, Bigg's *Sheep dipping composition*, gestanden hatte und dessen Wandungen einen Theil des Giftes zurückgehalten haben müssen, da der Eimer vor der Wiedereinsetzung in seine Rechte als Trinkwasserbehälter stark mit Soda ausgescheuert war (Pharm. Journ. Oct.).

Ueber einen mit Arsenik ausgeführten Giftmordsversuch in Swaffham macht das Pharm. Journ. August. p. 89 Mittheilungen, wonach ein Mann von seinem Bruder und dessen Frau Kuchen erhielt, in welchen arsenige Säure in solcher Menge sich befand, dass sie mit blossen Augen erkannt werden konnte. Der Vergiftete erkrankte während des Genusses des vierten kleinen Kuchens an heftigem Erbrechen und Purgiren und war mehrere Tage unwohl.

Von grösserem Interesse ist ein mit Freisprechung geendigter Fall von angeblich absichtlicher Arsenikvergiftung, dessen das Pharm. Journal im Septemberhefte p. 161 Erwähnung thut. In Leeds starb eine Magd an Arsenvergiftung, die durch die chem. Untersuchung des Mageninhaltes verificirt wurde, und welche man

davon ableitete dass ihr der Angeklagte am Abend zuvor, 15½ Stunden vor dem Auftreten der Erscheinungen, etwas aus einer Flasche zu trinken gegeben. Es wurde hier von der Vertheidigung darauf aufmerksam gemacht, dass ein so langer Zeitraum nach dem Einnehmen von Arsenik bis zum Eintritte der Symptome noch nicht beobachtet sei und dass das bisher bekannte längste Intervall nur 10 Stunden betragen habe. Ob dieses Moment oder der Mangel an einem Motive zu dieser That, der bei den Verhandlungen zu Tage trat, das freisprechende Verdict zu Wege gebracht, steht dahin. — In Wells erfolgte dagegen die Verurtheilung eines Mannes, der mehrfach seine Frau mit Arsenik zu vergiften versucht hatte, obschon er den Inhalt der Pfanne, in welches das Gift geschüttet, bei Seite zu bringen gewusst, weil der Bristoler Chemiker W. Stoddart in den an der Wand der Pfanne hängen gebliebenen Theilen Arsen darstellte. (ebendas.).

Von deutschen Mittheilungen über Arsenvergiftung erwähnen wir die von Seisser in Würzburg (Bayr. Intelligenzbl. 6. p. 45) über die im Jahre 1867 vorgekommene Intoxication von 400 Personen durch Backwerk (sog. Hörnchen), in deren Teig durch einen unglücklichen Zufall feinkörniges sog. Englisches Arsenik gekommen war. Es scheint kein Todesfall beobachtet zu sein, überhaupt die Erkrankungen im Allgemeinen einen milden Character gezeigt zu haben, meist nur als Erbrechen, in einigen schwereren Fällen als Cholera nostras mit Rückbleiben nervöser Störungen verlaufen zu sein. Seisser glaubt, dass das Fett im Gebäcke zum Theil an der Milde der Intoxication Schuld sein. Das Auftreten von Herpes an den Lippen und selbst an der Vorhaut bei mehreren leicht Vergifteten wird von Seisser hervorgehoben.

In demselben Blatte (9. p. 81) erzählt Dr. v. Limprun die Vergiftungsgeschichte eines 2½jährigen Knaben, der Wasser aus einem mit *grüner, arsenhaltiger Farbe* angestrichenen Kinderspielzeuge getrunken hatte; der Fall verlief günstig.

Aus Russland berichtet F. Hermann (Petersb. med. Zeitschr. XVI. 2. 104) einen eigenthümlichen Fall von Arsenintoxication, wo ein Gefangener sich dadurch vergiftete, dass er 50—60 Gran arseniger Säure längere Zeit in den Mund nahm und kaute, ohne sie zu verschlucken. In Folge davon ist in der Symptomatologie die Entzündung der Zunge, des Mundes und Schlundes das auffälligste Symptom, das vom Anfange der Vergiftung bis zum 5. Tage sich in den Vordergrund drängte, während der Magen und Darmkanal anfangs wenig litten und erst nach 24 Stunden Stuhlzwang und blutiger Stuhl eintrat. Von Beginn der Vergiftung bis zu dem am 7. Tage erfolgten Tode war die Harnabsonderung unterdrückt, was mit dem bei der Section gefundenen Entzündungszustande der Harnblase zusammenzuhängen scheint.

Nachweis des Arsens. — Brescius (Dingl. polyt. Journ.) hat einige Versuche über die bei der Marsh'schen Arsen- und Antimonprobe und bei der Prüfung von Salzsäure auf diese Metalle bisweilen auftretenden Zinkflecken ausgeführt und gefunden, dass dieselben durch mit

übergerissenes Chlorzink verursacht werden. Die Flecken, entstanden durch Reduction des Chlorzinks in der Wasserstoffflamme, lösen sich nicht in unterchlorigsauren Natron, aber leicht in verdünnten Säuren; in der Lösung findet sich dann Zink und Chlor. Sie entstehen niemals, wenn Schwefelsäure zur Wasserstoffentwicklung dient, sondern immer nur bei Anwendung von Salzsäure und zwar auch nur dann, wenn das Gas nicht durch Baumwolle und Chlorcalcium geleitet wurde. Bei der Prüfung von Salzsäure mittelst der Marsh'schen Probe muss man daher, wenn man sich nicht der Gefahr einer Täuschung aussetzen will, die Gasentwicklung erst durch Schwefelsäure einleiten, dann die zu prüfende Salzsäure in nicht zu grossen Mengen zufügen, so dass die Entwicklung keine stürmische wird und endlich das Gas durch sehr sorgfältig mit Baumwolle oder Chlorcalcium gefüllte Röhren führen.

Arsenikvergiftung und Cholera. — Bekanntlich ist die Aehnlichkeit der Cholera und des acuten Arsenicismus bei Lebzeiten häufig sehr ausgesprochen. Neuerdings weist Virchow (Arch. für path. Anat. 47. Bd. p. 524) nach, dass auch der Leichenbefund bei beiden Leiden sehr verwandt sein kann. Nicht nur die von Virchow zuerst bei der acuten Phosphorvergiftung gefundene Magendrüsenaffection, die später Saikowski bei Arsenicismus, Virchow auch bei Cholera ermittelte, sondern ausserdem trübe Schwellung der Darmschleimhaut und der Darmfollikel und reiswasserähnlicher Darminhalt, wie er der Cholera als characteristisch zugewiesen wird, ja endlich sogar Bakteridien und Vibrionen, wie sie von verschiedenen Seiten als Cholerapilze beschrieben sind, fanden sich in einem exquisiten Falle von Vergiftung mit einem Esslöffel voll gepulverter arseniger Säure, 90 Stunden nach dem Tode. Es lehrt dieser Fall wieder, wie bei gerichtlichen Fällen der Arsenicismus acutus nur durch die chemische Ermittelung des Giftes in den ersten und zweiten Wegen der Nachweis geliefert werden kann.

9. Antimon.

Brechweinstein. — Das Auftreten eines *Exanthems und Enanthems nach innerlicher Darreichung* von Brechweinstein bei einer an acutem Rheumatismus leidenden Kranken beobachtete Lande (Journ. de Méd. de Bordeaux Août. 355). Es bildete sich, nachdem im Ganzen 1,25 Gm. Tartarus stibiatus verbraucht waren, zuerst eine Bläscheneruption im Schlunde, dann nach 2 Tagen zuerst am Nacken, darauf an Wangen, Stirn, Rumpf und Gliedern ein papulös-pustulöser Ausschlag, der nach einigen Tagen unter Hinterlassung rother Flecke schwand. Die Tagesgabe des Brechweinsteins betrug 0,1—0,25 Gm. und geschah die Verabreichung in Lösung.

10. Silber.

Ueber die *Wirkung des Silbers* auf den Thierkörper hat Bogolowsky (Virchow's Arch. Bd. 46. p. 409) eine höchst interessante

Studie veröffentlicht, wobei er sich zur Einführung in das Blut solcher Salze bediente, die nicht das Blut coaguliren, insbesondere einer Lösung von Silbersalpeter in verdautem Eiweiss (Silberpeptonat) und des schwefligsauren Silbernatrondoppelsalzes, zu innerlicher Darreichung auch des Silberalbuminats und des Silbersalpeters. Als Hauptwirkung der Einführung von Silber auf das Blut ergab sich eine solche auf die Blutkörperchen, die blass und farblos durch Abgabe des Hämoglobins an das — hierdurch lackfarben werdende — Plasma werden, worauf das Hämoglobin später in Hämatin, und dieses wieder in einen eigenthümlichen gelben Farbstoff sich umändert; das Silber geht dabei in die Blutkörperchen selbst nicht über. Diese Blutalteration führt natürlich zu Anämie und Schwäche, die den Tod bedingt. Chronisch verfüttert oder subcutan beigebracht, wirkte das Natronsilbersalz am frühesten tödtlich, (bei Kaninchen nach durchschnittlicher Verfütterung von 2,12 Gm., subcutan nach 3 Gm. im Ganzen), danach Silberalbuminat und Silberpeptonat, (nach durchschnittlich 4 Gm.), endlich Silbersalpeter (nach durchschnittlich 6,28 Gm.), bei welchem letzteren dann natürlich die locale Wirkung sehr deutlich war. Trübe Schwellung oder fettige Degeneration fand sich in Leber und Nieren, erstere auch in Herz und Muskeln, Atrophie des Fettgewebes bestand fast immer, ebenso venöse Stauung, die manchmal Ausschwitzung in Pleuren und Pericardium zur Folge hatte. Bei Lebzeiten waren Catarrh der Trachea und des Darmcanals neben der Blutalteration die auffallendsten Erscheinungen; der quantitativ verminderte Urin war stets silber-, oft eiweisshaltig, die Temperatur um einige Zehntheile eines Grades gesunken. In dem Inhalte der stets sehr stark gefüllten Gallenblase wurde Silber chemisch nachgewiesen.

11. Quecksilber.

Acute Vergiftung durch Quecksilberpräparate. — A. R. Graham (Brit. med. Journ. Apr. 10) berichtet über eine Vergiftung mit *weissem Präcipitat*, wovon über 2 Drachmen genommen wurden; dieselbe ist von Interesse dadurch, dass die Vergiftungserscheinungen, obschon sie mehrere Tage anhielten, sich rein auf örtliche Entzündung beschränkten und in mehrtägigem Erbrechen und Durchfall, wobei die abgehenden Massen gallig und bluthaltig waren, bestanden, während von Speichelfluss, Mundschleimhautentzündung und anderen Symptomen, wie sie der Quecksilbervergiftung eigenthümlich sind, keine Spur vorhanden war.

Uebergang von Quecksilberpräparaten in das Blut. — Ueber die *Lösung des Calomel im Organismus* will Jeannel (Journ. de Pharm. d'Anvers. Juin. 254) gefunden haben, dass dieselbe zum grössten Theile den Alkalicarbonaten ihre Entstehung danke, die das Quecksilberchlorür in Oxyd überführen, das im Darm durch die Fette bei Anwesenheit alkalischer Flüssigkeit (Darmsaft) leicht gelöst würde, während die Verwandlung des Calomel in Sublimat

durch den Einfluss von Chlorüren im Magen nur von sehr untergeordneter Bedeutung sei.

Nachweis von Quecksilberchlorid auf den Flächen der Zellgewebe. — Nach P. Scrivoletto (N. Repertor. d. Pharmac. Bd. 18. S. 285) werden kleine, von Quecksilberchloris herrührende Flecken auf den Zellgeweben bei forensischen Untersuchungen am sichersten und genauesten in der folgenden Weise erkannt. Man entfasert das verdächtige Gewebe, vereinigt die Fäden zu einem Knäuel und setzt dieses in einem langen Probirröhrchen 3 Tage lang in einer verstöpselten Flasche der Einwirkung von Chlorgas aus. Hierauf entfernt man das Chlor aus dem Röhrchen durch einen Luftstrom und erwärmt über einer kleinen Flamme vorsichtig, bis die Masse ein kohliges Ansehen erhalten hat. Man entfernt die gebildeten brenzlichen flüchtigen Producte wiederum durch einen Luftstrom, behandelt den Rückstand mit Weingeist und concentrirt die filtrirte weingeistige Lösung im Vaccuum. Einen Theil der genügend eingedunsteten Lösung verdampft man in einem Schälchen zur Trockne uud behandelt den Rückstand entweder mit Schwefelwasserstoffgas, das ihn schwarz färbt, wenn Quecksilber vorhanden ist, oder berührt ihn mit der Spitze eines Krystalls von Jodkalium, das in diesem Falle eine schöne rothe Färbung erzeugt. Der Rest der weingeistigen Lösung wird ebenfalls eingetrocknet, der Rückstand in 3—4 Tropfen dest. Wassers gelöst und die Lösung mit einer sehr feinen und blanken Kupferspirale eine Zeit lang in Berührung gebracht. Bei Gegenwart von Quecksilber schwärzt sich die Spirale an den Stellen, welche mit der Flüssigkeit in Berührung sind. Trocknet man sie nun zwischen Fliesspapier und setzt sie an einem feinen Platindrahte Joddämpfen aus, so färben sich die geschwärzten Stellen roth. Bei Behandlung mit Aether geht das Jodquecksilber in Lösung und scheidet sich daraus beim Verdunsten wieder ab.

12 Blei.

Chronische Bleivergiftung. — Eine neue Ursache der Bleivergiftung ist von Archambault (Journ. de Chim. méd. Mai p. 220) ermittelt worden, der drei dadurch verursachte Fälle von Epilepsia saturnina mit tödtlichem Ausgange beobachtete. Zur Isolation der Aufhängehaken der Telegraphendrähte werden die ersteren mit einem Bleisilicat übeŕzogen, das in pulverförmigem Zustande auf die vorher mit Gummilösung überzogenen Haken gebracht wird, worauf man durch Erhitzen einen zusammenhängenden Schmelzüberzug herstellt. Die Gefahren bei diesen Manipulationen beruhen in dem Verstäuben des pulverförmigen Bleisilicats bei dem meist durch Arbeiterinnen besorgten Ausschütten des Pulvers durch ein Sieb. Da Bleisilicat in Wasser und alkalischen Wasser, ebenso im Speichel und anderen alkalischen Secreten, vollkommen unlöslich ist, von der Haut nicht absorbirt wird und auch von den Säuren des Schweisses nicht zur Lösung gebracht zu wer-

den scheint, indem Schwefelbäder auf der Haut der mit der fraglichen Arbeit beschäftigten Personen keine Braunfärbung bedingten, so muss die Aufnahme des Bleis auf die Auflösung des Bleisilicats durch den Magensaft, der wie angesäuertes Wasser dasselbe rasch in Salution zu bringen vermag, zurückgeführt werden. Durch das Bronchialsecret wird nach Archambault Bleisilicat nicht angegriffen.

Weniger der Aetiologie als der Symptomatologie wegen sind drei Fälle von Bleivergiftung wichtig, die von Clark und Langdon Down (Med. Times. Febr. 27) im London Hospital behandelt wurden, indem hier im Laufe der Behandlung, trotzdem die Kranken durchaus nüchterne Personen waren, ganz dieselben Gesichtshallucinationen, wie sie beim sog. Delirium tremens vorkommen, z. B. das Sehen vou Mäusen, Negern u. s. w. und kurz dauernde Delirien eintraten.

13. Zink.

Zincum sulfuricum. — Zinksulfatvergiftungen sind bekanntlich selten und mag deshalb eines Falles gedacht werden, wo eine Frau in Clarksbury einen Esslöffel voll Zinkvitriol, den sie für Bittersalz gehalten, verschluckte; die danach eintretenden Symptome bestanden in heftigem Erbrechen, Brennen und Schmerzen in der Magengrube und nachfolgendem Collapsus, Athemnoth, Husten, starker Thränenabsonderung und Stuhldrang. Der Fall, bei dem kohlensaures Natron und Eiercrême als Antidot dienten, verlief günstig. Das am 4. Tage der Vergiftung beobachtete heftige Jucken und Brennen der Haut hängt vielleicht mit der Ausscheidunng des Zinks zusammen.

14. Eisen.

Vergiftung durch *Eisenchlorid.* — In der Lancet vom 9. Januar wird durch Warburton ein Fall von Intoxication durch Eisenchlorid mitgetheilt, wo eine dreissigjährige nervöse Dame in einem Anfalle von Zorn nach einem Streite mit ihrem Manne eine in einer Flasche enthaltene Unze Eisenchloridtinctur nahm, worauf anfallsweise heftige Convulsionen eintraten. Nach Darreichung von Emetica und Zinksulfat in den Intervallen erfolgte baldige Genesung. Die Vergiftungssymptome werden der freien Salzsäure, welche sich in dieser Tinctur fand, zugeschrieben. (Journ. de Pharm. Juill. 64). Sollte die nervöse Dame nicht hysterische Anfälle gehabt haben? Solche Krämpfe kommen sonst bei Vergiftung mit Eisenchlorid nicht vor.

Wirkungsweise der einzelnen Eisensalze. — Hierüber giebt Jeannel (Journ. de Pharm. d'Anvers Juni 255) eine Reihe von Versuchsresultaten, die in vielen Puncten mit den früher von Mialhe ausgesprochenen Anschauungen übereinstimmen, jedoch in

einzelnen abweichen. Die aufgestellten Sätze lauten folgendermassen:

1) Alle löslichen Eisensalze, gleichviel mit welcher Säure gebildet, können im Magen resorbirt werden, und die sehr adstringirenden (mit Schwefelsäure, Chlor etc.) können ausschliesslich in starker Verdünnung ertragen werden und gehören mehr zu den Adstringentien, als zu den Reconstituentien oder Tonica (Mialhe).

2) Will man das Eisen zur Resorption bringen und als Reconstituens der rothen Blutkörperchen wirken lassen, so muss man den in Wasser unlöslichen und mehr oder minder leicht in den Säuren des Magensaftes löslichen Präparaten, wie Ferrum pulveratum, Ferrum oxydulatum, Ferr. oxyd. hydr., Ferrum carbonicum oder den wenig adstringirenden löslichen Salzen (Ferr. lacticum, citricum, pyrophosphoricum, Ferr. Kali tartaricum) den Vorzug geben (Mialhe).

3) Die in Wasser unlöslichen und nur im Magensaft löslichen Eisenpräparate müssen während der Mahlzeit angewendet werden, da die Speisen die Secretion des Magensaftes anregen.

4) Metallisches Eisen, Eisenoxyduloxyd und Eisenoxydulsalze gehen bei ihrer Auflösung im Magensafte in Eisenoxydsalze über, da sie mit einer sauren Flüssigkeit. welche Sauerstoff gelöst enthält, in Contact kommen (Mialhe).

5) Die Eisenoxydsalze werden durch alkalische Lösungen und demnach durch den Darmsaft präcipirt und kann daher die Resorption von Eisenpräparaten in wässriger Solution im Darmkanal nicht fortdauern, mit Ausnahme von Lactas, Citras Ferri, pyrophosph. c. Amm. citrico, ferner Tartras ferrico-kalicus, die von Alkalien nicht gefüllt werden.

6) Im hydratischen Zustande lösen sich die Eisenoxyde in kleinen Mengen in Fetten, die sich emulgiren und resorbirt werden.

7) Somit gelangen die Eisensalze auf zweifachem Wege zur Resorption, im Magen direct in saurer wässriger Lösung und im Darm, wo das gefällte Oxyd sich zum Theil wenigstens in den Fetten löst.

8) Da nun einerseits die Säure des Magensaftes sehr schwach und die Löslichkeit der Oxyde in Fetten sehr beschränkt ist, so ist es unnöthig, die Eisenpräparate in sehr starken Gaben zu reichen, weil Alles, was sich nicht im Magensafte oder in dem Fette des Darmcanals löst, ohne Heilwirkung den Darmcanal passirt und als fremder Körper wirkt. Dies beweist die durch Schwefeleisen bedingte Schwarzfärbung der Stühle.

9) Die durch Ammoniakcitrat beständiger gemachten Salze und der Eisenweinstein können, da sie durch Alkalien nicht gefällt werden, im Magen und Darmcanal resorbirt, brauchen nicht während der Mahlzeit und können in höheren Dosen gegeben werden.

10) Die nicht durch Alkalien fällbaren Eisensalze, deren electronegatives Element nicht im Blute verbrannt werden kann,

wie Eisencyanür und Eisencyanid, Rhodaneisenkalium, widerstehen jeder Zersetzung im Organismus und wirken nicht tonisirend.

11) Es ist unmöglich, die tonisirenden Eigenschaften des Ferrum pyrophosphoricum c. Natro pyrophosphorico und des pyrophosphorsauren Eisens mit citronensaurem Ammoniak zu bestreiten, obschon ihre chemische Veränderung im Blut nicht zu erklären ist.

12) Alle Eisensalze, mit Ausnahme des Lactats, verhindern bei Verdauungsversuchen die Verdauung des Faserstoffs; der Schluss, dass deshalb alle Eisenpräparate, ausgenommen Ferr. lacticum, die Digestion stören müssen, ist indess unstatthaft, da dem die tägliche Erfahrung mit andern Eisensalzen widerspricht.

Eisenoxydhydrat. — Besondere Studien hat Jeannel (Journ. de Pharm d'Anvers Avr. 150) noch über das *Eisenoxydhydrat* gemacht, von denen wir ebenfalls die Schlusssätze gekürzt mittheilen:

1) Das Eisenoxydhydrat hält trotz aller Auswaschungen mit destillirtem Wasser Ammoniak zurück.

2) Löslichen Sulfaten entzieht es die Schwefelsäure.

3) Contact mit freier Schwefelsäure oder löslichen Sulfaten, selbst in sehr geringen Mengen, bringt in ihm moleculäre Veränderung hervor, wodurch es unlöslich in Wasser und in schwachen Säuren wird.

4) Eine ähnliche Veränderung bedingt Ammoniak im Laufe einiger Tage und hieraus erklärt sich, weshalb feuchtes Eisenoxydhydrat selbst unter Wasser sich nicht aufbewahren lässt. Das des Ammoniaks durch Auswaschen mit Wasser, welches mit Salzsäure angesäuert ist, beraubte Eisenoxydhydrat löst sich in arseniger Säure und ist deshalb als Antidot desselben unbrauchbar.

5) Wie Ammoniak wirkt auch länger dauernder Contact mit Chlorammonium oder Eisenchlorid.

6) Um Eisenoxydhydrat zu gewinnen, welches die Eigenschaft, in schwachen Säuren löslich zu sein, dauernd behält, muss man nach Fällung mit reinem Ammoniak anfangs zur Entfernung der Ammoniaksalze mit reinem Wasser auswaschen, dann mit durch Salzsäure (0,001 oder 0,002) angesäuertem Wasser, um das Ammoniak zu sättigen und fortzuschaffen. Das Ferrum hydricum retinirt nun Salzsäure, ist sehr beständig, im Wasser und sehr verdünnten Säuren löslich.

7) Das durch Ammoniak im Ueberschuss aus Eisenchlorür und salpetersaurem Eisenoxyd, die von Schwefelsäure oder Sulfaten frei sind, gefällte und mit destillirtem Wasser ausgewaschene Eisenoxydhydrat kann selbst an freier Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht getrocknet werden, ohne unlöslich zu werden; das ebenfalls gefällte, aber auf die unter 6 angegebene Weise ausgewaschene Ferrum hydricum büsst seine Lösslichkeit in Säuren in fast vollkommen trockenem Zustande — selbst bei Trocknen im Sandbade — nicht ein.

8) Das so gereinigte Eisenoxydhydrat löst sich in destillirtem

Wasser vermöge der darin retinirten Salzsäure und noch mehr in mit Salzsäure zu 0,001—0,002 versetztem Wasser, wobei Eisenoxychlorür entsteht, das sich sehr leicht in Wasser löst und je basischer es ist, um so beständiger, gefärbter, und weniger tintenartig schmeckend erscheint.

9) Das ammoniakhaltige Ferrum hydricum kann auch durch Wasser, welches mit Salpetersäure oder Essigsäure versetzt ist, gereinigt werden; es löst sich in beiden Säuren, wenn sie stark verdünnt sind.

10) Es kann das reine Präparat zur Darstellung verschiedener Salze, wie Citrat, Tartrat, Lactrat benutzt werden, wobei sich aber keine dem Eisenoxychlorür entsprechenden Verbindungen bilden.

11. Eisenoxychlorür giebt mit arseniger Säure eine lösliche, nicht durch Ammoniak fällbare Verbindung. Da es die adstringirenden Eigenschaften der Eisensalze ohne Causticität und Dintengeschmack darbietet, so kann es örtlich und innerlich angewandt als coagulirendes und adstringirendes Mittel das Eisenoxychlorid und das Eisensulfat ersetzen.

Ferrum oxydatum saccharatum als Gegengift der arsenigen Säure. — Dass das lösliche Eisenoxydhydrat von H. Köhler und Hornemann wirklich im Stande ist als Antidot der Vergiftung mit arseniger Säure zu dienen, ist durch eine grössere Arbeit Köhler's erwiesen. In dem chemischen Theile derselben wird constatirt,

1) dass die arsenige Säure durch angesäuerte Eisenoxydsaccharatlösung auch bei hochgradiger Verdünnung der letzteren als unlösliches Eisenarseniat vollständig gefällt wird;

2) dass die Gegenwart des Magensaftes in arsenhaltigen Flüssigkeiten die Ausfällung durch Eisenoxyhydratlösung in keiner Weise modificirt,

3) dass das Vorhandensein grosser Mengen eiweissartiger Körper im Magensafte die Präcipitation wesentlich verzögern kann (so dass in Mischungen von Kali arsenicosum solutum und Eiweisssolution mit oder ohne Magensaft der Niederschlag erst nach 12 Stunden und länger sich absetzt) und somit bei Anwendung des löslichen Eisenoxydhydrats in der Arsenvergiftung das Trinkenlassen von Eiweiss zu vermeiden ist, wie dies Chevallier beim Eisenoxydhydrat bereits hervorhob;

4) dass ein sehr grosser Reichthum an neutralen Salzen in einer solchen Mischung ebenfalls die Fällung des Eisenarseniats verzögert oder ganz verhindert (Abscheidung von Fe^2O^3+6 HO. erfolgt dabei nicht) und deshalb in praxi Neutralsalzlösungen zu vermeiden sind, so lange lösliches Eisenoxydhydrat antidotarisch verwandt wird und

5) dass die Niederschläge durch Eisenoxydsaccharatlösung arsenigsaures Eisenoxyd nach der Formel 4 $Fe^2O^3As\ O^3+5$ HO., ausserdem aber ebenso wie der durch Ferrum hydricum unter gleichen Bedingungen erzeugte (Couërbe) einen Ueberschuss an freiem Eisenoxydhydrat enthalten,

Ausserdem stellte Köhler Versuche an 4 Kaninchen an, welche die günstige antidotarische Wirkung des löslichen Eisenoxydhydrats ausser Zweifel stellten, indem sämmtliche Kaninchen, welche von 0,02—0,234 Gm. arseniger Säure und die 16—20fache Menge Eisenoxyd in Form des löslichen Eisenoxydsaccharates erhalten hatten, am Leben blieben und die mit den kleineren Gaben vergifteten, schon nach 6 Stunden wieder frassen. Im Urin derselben wurde sowohl arsenige Säure als Eisen nachgewiesen. Endlich hat Köhler auch in einem Falle von Selbstvergiftung eines Studenten mit mindestens 2 Grm. arseniger Säure das Mittel erfolgreich in Anwendung gebracht, wobei in 36 Stunden 120 Grm. (10%) Eisenoxydsaccharat verbraucht wurden. Jn dem betreffenden Falle konnte im Urin Arsen nicht nachgewiesen werden, vielleicht in Folge des spontanen und künstlich hervorgerufenen Erbrechens; die Harnmenge war anfangs vermindert, wobei eine abnorm grosse Menge Chlornatrium abgeschieden wurde, und wuchs, wie dies auch bei den Kaninchen-Versuchen beobachtet wurde, proportional der zunehmenden Besserung des Patienten. Eine hochgradige Alienation des Stoffwechsels nach der mit Eisensaccharat behandelten Arsenvergiftung bekundete dabei weder das chemische Verhalten des Urins noch die Temperatur und Pulszahlen.

Köhler hebt übrigens hervor, dass, da ja, wie schon früher Schroff erwiesen, Eisenarseniat als solches zur Resorption gelangt, die Anwendung eines Brechmittels aus Ipecacuanha nach der ersten Darreichung des Antidots nothwendig ist. Unter diesen und den oben angegebenen Cautelen (Vermeidung des Eiweisswassers und der Neutralsalze) dürfte das Eisensaccharat, weil es nicht für den jedesmaligen Gebrauch dargestellt zu werden braucht, sondern, unbeschadet seiner Güte, in den Officinen beliebig lange aufbewahrt und sofort dispensirt werden kann, und, in wenig Wasser vollständig löslich, nur nach Zucker und keineswegs styptisch schmeckend, von den Patienten gern genommen und in enormen Dosen gut vertragen wird, als Antidot der arsenigen Säure allen übrigen Eisenpräparaten vorzuziehen sein.

15. Chrom.

Chromsäure. — Ein Fall von Selbstvergiftung mit 15 Gran Chromsäure in Solution wird von H. Wardner (Med. and surg. Rep. XX. 362) berichtet: es erfolgte auf das Verschlucken sofortiges Erbrechen, anfangs von Speiseresten, dann von Galle und endlich von Blut, hierauf ein Zustand von Collapsus, doch hoben sich die Kräfte in 1/2 Stunde wieder von selbst und es blieb nur einige Zeit brennender Schmerz im Magen und starke Irritabilität dieses Organs zurück, die aber auch unter dem Gebrauch von Milch nach einiger Zeit sich verloren.

16. Kalium.

Fleischextract. — Die von Kemmerich (vgl. Jahresber. für 1868 S. 480) behauptete Giftigkeit des Fleischextracts vermöge der darin enthaltenen Kaliverbindungen, hat Liebig zurückzuweisen versucht (Chem. news 15. Jan.), wobei er die Behauptung aufstellt, dass für einen kräftigen Mann die ungeheure Quantität von 4 Pfund nöthig sei, um giftig zu wirken und dass die Vergiftung durch Fleischextract in die Kategorie der Vergiftungen durch Schildkrötensuppe, Austern und Fleischpasteten gehöre. Kemmerich weist in einer neueren ausführlicheren Arbeit über den Gegenstand (Pflügers Arch. H. 2 und 3. pag. 49), in welchem u. A. der experimentelle Nachweis geführt ist, dass die Kaliverbindungen im Blute nicht die Natronverbindungen vertreten, da sie im Harn wieder ausgeschieden werden, darauf hin, dass Schildkrötensuppe u. s. w. bei weitem weniger Kaliverbindungen enthalten, und dass die von Liebig angegebene Ziffer für die Vergiftungsmöglichkeit viel zu hoch gegriffen sei, da nahezu der dritte Theil der festen Bestandtheile des Extracts aus Kalisalzen bestehe. Er warnt davor, auch nur den achten Theil der von Liebig berechneten Quantität zu geniessen. Die concentrirte Fleischbrühe ist übrigens nicht nur für Kaninchen, die schon 2 Esslöffel voll tödten, sondern auch für Fleischfresser nach Kemmerich's Untersuchungen ein Gift.

b. Organische Gifte und Arzneimittel.

a. Kohlenstoff und künstlich darstellbare Kohlenstoffverbindungen.

1. Kohlenoxyd.

Vergiftung durch Leuchtgas. — Eine von Wallichs in Neumünster (Deutsche Klinik 14.) beobachtete Leuchtgasvergiftung, die den Tod von drei Personen zur Folge hatte, bietet mehrere interessante Punkte dar. Sie kam in einem Hause vor, das selbst keine Gasleitung besass, und wurde durch das Gas veranlasst, welches aus einem Bruche des unter der Strasse 6—8 Fuss vor dem Hause liegenden Leitungsrohres entströmt war und sich einen Weg in die Küche gebahnt hatte. Ein eigenthümlicher Geruch war zwar wahrgenommen, aber nicht als Leuchtgasgeruch erkannt. Ferner ist es auffallend, dass diese Einströmung 14 Tage lang intercurrent stattfand und dass der erste Todesfall, welcher einen wegen einer Verletzung im Gesicht nach Hause transportirten 18jährigen Burschen betrifft, am 20. December 1867, die beiden andern, der Eltern desselben in der Nacht vom 3. auf den 4. Januar 1868 sich ereigneten. Während dieser 14 Tage war das Befinden der am 4. Jan. Todtgefundenen und zweier Geschwister des zuerst Verstorbenen mehrfach in der Weise getrübt, dass halbe Unbesinnlichkeit, Ein-

genommenheit des Kopfes, grosse Mattigkeit und mehrmaliges Erbrechen die Hauptsymptome bildeten, die jedoch vielfach mit Besserung abwechselten und so wenig characteristisch waren, dass von vier dieselben nach einander behandelnden Aerzten die Ursache nicht entdeckt wurde.

Ein doppeltes Interesse besitzt auch die von Sieveking (Lancet. Jan. 30) in St. Mary's Hospital in London beobachtete Intoxication eines Stallknechts und eines Kutschers mit Leuchtgas, einmal wegen seiner Aetiologie, indem das Gas einer Röhre entströmt war, die durch den Schlag eines im Stall befindlichen Pferdes eine Fissur davongetragen hatte, dann aber weil der Fall einen neuen Beleg dafür abgiebt, dass

Sauerstoffinhalationen bei Kohlenoxydvergiftungen günstige Dienste leisten können. Die beiden Vergifteten, die übrigens an nicht sehr schwerer Asphyxie litten, empfanden nach der Einathmung von etwa 5 Gallonen Sauerstoffes Besserung des Schwindels und der Cerebralsymptome überhaupt, auch nahm der Puls sofort an Stärke zu. Dasselbe Mittel will auch Linas (Gaz. med. de Paris 18) bei einer Kranken erprobt haben, die durch den Gebrauch einer Kohlenpfanne in einem schlecht ventilirten engen Schlafraume Schwindel, Kopfschmerz und Cyanose bekommen haben haben soll. In diesem als *chronische Kohlenoxydvergiftung* bezeichneten Falle besserte sich nach sechsmaliger Sauerstoffinhalation das Allgemeinbefinden sehr erheblich, auch stieg die Kohlensäuremenge in der ausgeathmeten Luft von 2 Procent auf 5.

Auch Crequy (Gaz. méd. de Paris 49) hat 2 Fälle von Asphyxie mitgetheilt, wo die Sauerstoffinhalation günstig wirkte. Der erste betrifft eine durch den Gebrauch von Kohlenpfannen asphyxirte Dame, die trotz Flagellation und anderer äusserer Reizmittel nicht aus ihrem Coma erweckt werden konnte, aber sofort nach Inhalation von 20 Liter Sauerstoff besinnlicher wurde und genas. Der zweite war durch die Gase veranlasst, die sich bei der Explosion auf dem Sorbonne-Platze entwickelt hatten und zeichnete sich aus, dadurch dass Empfindlichkeit und Bewusstsein nicht eben sehr afficirt waren, während Cyanose der Nägel und und der Lippen bei gesteigerter Frequenz des Athmens und Herzschlages und Neigung zum Schlafe bestanden. Auch hier hatte die Sauerstoffinhalation guten Effect, doch entwickelte sich später eine Lungenentzündung, die den Tod des Patienten nach einigen Wochen bedingte, und wohl die Folge der erstickenden Gase, die bei der Explosion eingeathmet wurden, ist.

Kohlendunstvergiftung. — Wie übrigens in manchen Fällen die Diagnose der Kohlenoxydvergiftung (Kohlendunst- und Leuchtgasvergiftung) sehr dunkel sein kann, beweist auch eine von Chevallier (Journ. de Chimie méd. Juin. 269) referirte Beobachtung aus Paris, wo man eine Erstickung durch Kohlendunst, die mehrere Personen betraf, zuerst für eine Vergiftung durch Brechnuss ansah. Leider hat Chevallier sich nicht veranlasst gesehen, die nöthigen Details dieses Falles mitzutheilen.

2. Alkohol.

Acute Alkoholvergiftung. — Das Journ. de Chimie méd. Mars, 1869 p. 118 theilt einen Fall von Alkoholvergiftung mit, wo zwei Kinder von 6 und 7 Jahren in Abwesenheit ihrer Eltern 1/2 Liter Branntwein tranken. Als die Mutter nach Hause zurückkehrte, fand sie ihren Knaben mit dem Tode ringend auf dem Bette liegend. Am andern Tage starb er an einer durch den Alkohol hervorgerufenen Gehirncongestion. Das kleine Mädchen lag ohne Bewegung(ob Genesung bei derselben eintrat, konnte noch nicht mitgetheilt werden.

Wirkung des Alkohols auf die Temperatur. — Nach den Untersuchungen von Zimmerberg, (Lit. Vzch. N. 25) einerseits und von Bouvier und Binz (Pflügers Arch. II. 370) andrerseits scheint auch bei mässigen Gaben Alkohol sich die Körperwärme zu erniedrigen. Obernier (Pflügers Archiv II. 494) hat die Angabe von Bouvier und Binz kritisirt und will bei Controlversuchen an gesunden und kranken Menschen zu dem entgegengesetzten Resultate gekommen sein, was Bouvier wieder zu einer Gegenkritik veranlasste (Lit. Vzch. N. 31). Diese Polemik kann hier natürlich nicht erörtert werden.

Absynth. — Bekanntlich haben die Franzosen schon lange Zeit darüber polemisirt, ob die durch das Trinken von Absynth bedingten Erscheinungen andere seien, wie die durch den Genuss anderer Spirituosen hervorgerufenen. Neuerdings erklärt Magnan (Comptes rend. LXVIII. 14. Gaz. méd. de Paris 36. Gaz. des Hôpit. 79. 82. 85. 88. 100) *die epileptiformen Anfälle bei acutem Alkoholismus* für völlig verschieden von der bei chronischen Alkoholismus vorkommenden, die auf einer chronischen Reizung der Nervencentra beruhen, und will die ersteren auf Rechnung des Absynths, nicht des Alkohols stellen. Nach Versuchen an Thieren wirkt *Anisöl* fast gar nicht toxisch, so dass bei einem mittelgrossen Hunde 22 Grm. nur Puls und Resp. etwas beschleunigen, was etwa 1/2 St. dauert, und Stuhlgang und Resp. eine Zeit lang Anisgeruch verleihen, während der Appetit nicht beeinträchtigt wird. Alkohol bedingt Zittern, Paralyse, Anästhesie und Coma. *Oleum Absynthii* wird häufig wieder erbrochen per anum entleert, ohne dass es resorbirt wird; geschieht das nicht, so treten bei kleinen Gaben (3 bis 6 Gm. intern Senken des Kopfes, Erschütterungen und Zukkungen in den Halsmuskeln und den übrigen Muskeln des Vorderkörpers, Rückwärtsbewegungen, bei grösseren Gaben Hinstürzen, tonische Krämpfe, auf welche klonische folgen, Schäumen des Mundes, Abgang von Fäces, manchmal Eiaculationen ein, welche Anfälle sich mehrfach wiederholen und von Intervallen geschieden sind, in denen das Thier anästhetisch ist und an Hallucinationen zu leiden scheint. Dieselben Erscheinungen treten auch bei Hunden, Katzen und Meerschweinchen, jedoch viel rapider auf, wenn man sie unter einer Glasglocke 15 Grm. Ol. Absynthii inhaliren lässt;

Meerschweinchen scheinen in geringerer Weise afficirt zu werden, während bei Kaninchen die Anfälle fast ohne Intervalle auftreten. Im Gehirn der vergifteten Thiere konnte einestheils Alkohol, andrerseits Ol. Absynthii durch den Geruch deutlich erkannt, erstrer auch durch Destillation erhalten werden.

3. Chloroform.

Von Vergiftungen durch Chloroform heben wir eine Selbstvergiftung hervor, welche Fitzan (Deutsche Klinik 21) beschreibt. Ein durch collegialische Zwistigkeiten sehr deprimirter Arzt verschluckte 90 Grm. Chloroform innerlich und starb nach 29½ Stunde nachher, trotzdem das Bewusstsein 13½ Stunden nach der Vergiftung wiedergekehrt war, nachdem einige Stunden vorher durch eine aus dem Stegreif (Schlundrohr mit Clystirspritze) hergestellte Magenpumpe der Mageninhalt entleert und sich als chloroformhaltig erwiesen hatte; es entwickelte sich namlich heftige Magenentzündung, auf welche Collapsus folgte.

Interessant ist ein von Volz in Ulm (Würtemb. med. Corresp. Bl. 13. p. 100) mitgetheilter Fall von Chloroformasphyxie bei einem Apothekergehülfen, der wegen Zahnschmerz Chloroform im Bette liegend von einem Taschentuche inhalirt hatte, wobei Erstickungsgefahr theils in Folge des Chloroformirens, theils auch durch gleichzeitig eingetretenes Nasenbluten erfolgt war. Hier stellte Faradisation des Zwerchfells die normale Athmung wieder her, doch verfiel der Kranke in einen 2 Tage anhaltenden Schlaf.

Todesfälle durch Anwendung von Chloroform bei Operationen sind in Grossbritannien in den letzten Jahren so häufig geworden, dass die Redaction des British medical Journal in ihrer Nummer vom 4. Dec. es angemessen gefunden hat, die bei Chloroformasphyxie nöthigen Massregeln zur Belehrung des ärztlichen Publicums zusammenzustellen. Wir registriren zwei Chloroformtodesfälle dieses Jahres aus England. Den ersten theilt J. Johnson aus Croydon (Brit. med. Journ. Oct. 2), den zweiten J. Ross (Med. Times and Gaz. Nov. 27) mit. In dem letzterem soll Herzstillstand schon nach Inhalation von etwa 20 Tropfen bei einem Kranken in North Staffordshire Infirmary eingetreten sein; bei der Section fiel das Fehlen der Todtenstarre, die Flüssigkeit des Blutes und der schlaffe Zustand des Herzens auf. In Johnsons Falle waren 2 Drachmen Chloroform verbraucht, und der Tod erfolgte nach 7 Minuten langem Chloroformiren vor Eintritt der Anästhesie; hier waren übrigens nicht unbeträchtliche Blutungen aus einer Geschwulst am Kinn voraufgegangen, die vielleicht als Gegenanzeige des Chloroformirens anzusehen waren.

Ganz merkwürdige Wirkungen von Chloroform will Maritoux in Dijon (Gaz. des Hôp. 30) ein ganzes Semester hindurch beobachtet haben, nämlich constante Anästhesie bei vollkommenem Bewusstsein und ohne Schlaf. Maritoux meint, dass dies nur in

einer besonderen Beschaffenheit des Chloroforms bedingt gewesen sei, die aber nicht chemisch ermittelt wurde.

Physiologische Wirkung des Chloroforms. — Die Theorie, dass die Chloroformnarkose durch die Einwirkung auf die Nasenschleimhaut erfolgte, hat Ferrand (Gaz. des Hôp. 38) wiederaufgewärmt. Von Dieulafoy und Krishaber (ebendas. 41. 55) erfolgte die Widerlegung bald.

Nach M. Quillon (Deutsche Klinik 29) bedingt Chloroform keine Auflösung der rothen Blutkörperchen, weder im Organismus noch bei Zuleitung in Gasform. Grade so sollen Aether und Stickstoffoxydul wirken.

Combination von Chloroform und Opium. — *Zur Erzielung einer guten Narkose bei Säufern*, welche bekanntlich leicht im ersten Stadium des Chloroformirens bedeutende Aufregung zeigen, lärmen und schreien, empfehlen gleichzeitig Uterhard in Rostock (Deutsche Klinik 20) nach mehrjähriger Erfahrung am Menschen und Cl. Bernard (Bullet. de Thérap. 30 Septbr.) nach Thierversuchen, vor Anwendung des Chloroforms eine Einpsritzung von Morphin unter die Haut vorzunehmen. Nach Uterhard ist die Dosis von 0,03 Grm. die beste und muss des Morphin mindestens 10 Minuten vor dem Chloroformiren gegeben werden.

Zur quantitativen Bestimmung des Chloroforms im Harn empfiehlt Maréchal (Pharm. Centralhalle 1868 p. 362), durch den Harn einen Luftstrom zu treiben, diesen mit dem Chloroform beladen dann zunächst durch ein rothglühendes Porcellanrohr und weiter durch einen mit Silberlösung gefüllten Kugelapparat zu leiten. Aus dem Gewicht des gefällten Chlorsilbers könne alsdann die Menge des vorhanden gewesenen Chloroforms berechnet werden. Maréchal beobachtete ferner, dass der Harn nach Chloroforminhalationen Kupferlösung reducirt, ohne dabei Glucose zu enthalten.

4. Methylenbichlorid.

Dieses von B. W. Richardson vorgeschlagene und von Vielen als dem Chloroform vorzuziehend bezeichnete Anästheticum (vergl. darüber Jahresber. für 1867 p. 474) hat jetzt nach 3jährigem, doch wol nur beschränktem Gebrauch einen durch dasselbe verursachten Todesfall aufzuweisen. Peter Marshall (Brit. med. Journ. Oct. 23. p. 436) wandte das Mittel, zu 1½ Drachmen bei einem an einer mit mehrmaligen Blutungen complicirten bösartigen Affection des linken Antrum Highmori behufs Vornahme der Operation an; der Act des Anästhesirens dauerte etwa 3 Minuten, als der Puls allmählig kleiner wurde, das Haupt rückwärts sank und der Tod ohne voraufgehende stertoröse Respiration und Lividität des Gesichtes eintrat. Peter Marshall glaubt, dass dieser Todesfall seine Ursache in verschiedenen Umständen habe, in dem Schwächezustande des Kranken in Folge seiner 3 Monate dauernden Krankheit und durch die Hämorrhagien, in der psychischen De-

pression des Kranken, da er die schlechten Chancen der Operation kannte, endlich in der mangelnden exspiratorischen Kraft, die noch durch eine Bandage um das Abdomen des Kranken mehr geschwächt wurde, wozu dann noch kommt, dass die Anästhesirung in sitzender Stellung geschah. Immerhin lehrt der Eall, dass auch dieses Anästheticum keine völlige Sicherheit gewährt.

5. Chloralhydrat.

O. Liebreich (Virchow's Archiv für pathol. Anat. Bd. 47. H. 1. p. 155. Berl. klin. Wchschr. 31. Lit. Z. N. 37) hat von der Thatsache ausgehend, dass *Chloral* und *Trichloressigsäure* sich in alkalischen Flüssigkeiten in Chloroform und ameisensaures Kali zerlegen, zunächst bei Thieren versucht, ob nicht die Wirkung des Chloroforms in Folge dieser Zerlegung im alkalischen Blute bei Einführung von Chloral hervortrete, und als er dabei die Entdeckung machte, dass durch die betreffende Substanz ein Zustand ruhigen Schlafes auf die Dauer mehrerer Stunden herbeigeführt wurde, auch bei Menschen Versuche angestellt, die im Allgemeinen so sehr die schlafmachende hypnotische Wirkung ohne besondere Nebenerscheinungen constatirten, dass er es in einer besonderen Schrift allgemein, und zwar unter der Form des *Chloralhydrats* empfahl. Auf die allgemeinen Eigenschaften dieses Stoffes, Darstellung u. s. w. brauchen wir hier nicht näher einzugehen, da im Bericht für Pharmacie ausführlich davon die Rede gewesen, und bemerken wir nur, dass das Chloralhydrat seit dem Erscheinen des Liebreichschen Buches fast einen stehenden Artikel in den medicinischen Blättern Deutschlands, Englands und Frankreichs bildet und der Gegenstand einer grösseren Zahl von Aufsätzen geworden ist als irgend ein andres Medicament. In therapeutischer Beziehung bestätigen diese Arbeiten den Werth des Medicaments als Hypnoticum in geeigneten Dosen, als welche für den inneren Gebrauch für den Erwachsenen 3—4 Grm. anzusehen sind, während sie es nicht zweifelhaft lassen, dass das Chloralhydrat als Anästheticum eine Zukunft nicht hat. Einen besonderen Werth scheint das Mittel bei *Delirium tremens* zu besitzen, wovon sich zuerst B. Langenbeck (Berl. klin. Wchschr. 35) überzeugte, einer Affection, bei welcher auch schon früher vielfach Chloroform gebraucht wurde, und nach neueren Versuchen Liebreich's an Thieren auch gegen *Strychninvergiftung*, bei welcher ja ebenfalls namentlich in neuester Zeit Inhalationen von Chloroform vielfach mit Erfolg in Anwendung gezogen sind. Jastrowitz (Berl. klin. Wchschr. 39) glaubt es als Mittel um bei Geisteskranken Zwangsjacke u. s. w. zu vermeiden (zur Unterstützung des sog. Non restraint System.) empfehlen zu können, findet es aber ohne Einfluss auf die Geisteskrankheit selbst. Bouchut (Bull. de Thérap. Nov. 30. Gazette des Hôpitaux 133) vindicirt ihm bei Veitstanz Heileffecte. Im Allgemeinen aber kann es als schlafmachendes Mittel überall angewendet werden, wo ein solches indicirt ist, und namentlich da wo Morphin

und Opiate nicht vertragen werden oder Unbequemlichkeiten nach dem Schlafe hinterlassen. Solche fehlen übrigens, wie Liebreich anfangs glaubte, beim Chloralhydrat ebenso wenig wie bei Opiaten und es sind eine Reihe von Fällen publicirt, wo dieselben hervortreten. Schon Jastrowitz machte darauf aufmerksam, dass die Angabe Liebreichs, es gehe dem Chloralhydrat jede *excitirende* Beiwirkung ab, auf einem Irrthum beruhe, indem bei seinen Geisteskranken zwar nur geringe, aber doch deutliche Excitation der psychischen Sphäre sich geltend machte. Dies findet durch Drasche (Wochenbl. Wien. Aerzte 52) volle Bestätigung, ebenso sah Spencer Wells (Med. Times. Sept. 25. Oct. 2) Excitation, Unruhe und unzusammenhängendes Reden nach 2 Grm. subcutan. Auch Bouchut, der unter den Franzosen am gründlichsten das Mittel studirt hat, und zwar an Kindern, die dasselbe im Allgemeinen recht gut ertragen, behauptet, dass ein Excitationsstadium, allerdings oft nur von kurzer Dauer, dem Schlafe vorangehe, wie er andrerseits einen rauschähnlichen Zustand beim Erwachen, mit momentanem Funkensehen, geringen Stirnkopfschmerz von 1—2 Stunden Dauer, ferner Schwäche in den Beinen und incoordinirte Bewegungen resultiren sah. Es sind diese Erscheinungen keinesweges immer bedingt durch unreine Präparate, wie dies insbesondre Ehrle (Würtemb. med. Corresp. Bl. 39) hervorhebt, der bei einem und demselben Präparate Menschen nach dem von Liebreich selbst bezogenen Präparate ausserordentlich gute Hypnose entstehen, dagegen nach zwei von andrer Seite bezogenen Präparaten Aufregung und keinen Schlaf erfolgen sah. Auch ist nicht abzusehen, inwieweit diese Reinheit des Präparates auf die örtlichen Reizungserscheinungen Einfluss gehabt hat, die von Einzelnen beobachtet sind. Liebreich wollte Injection unter die Haut für das Chloralhydrat empfehlen, da er es nicht Abscessbildung bedingen sah, aber er führt selbst andrerseits einen Fall an, wo wahrscheinlich bei Vorhandensein eines Magengeschwürs durch die interne Administration des Mittels Blutbrechen bedingt wurde, und Jastrowitz, der mit Liebreich'schem Chloralhydrat arbeitete, weist die Subcutaninjection wegen der Entzündung als Applicationsverfahren zurück und fand bei Application in die Nase entschiedene Entzündung und Eiterbildung in den Choanen! Solche heftige Schmerzen im Magen, die zu Ohnmachten führen, wie sie Laborde (Compt. rend. LXIX. 19) bei sich beobachtet haben will, verdanken freilich wohl nur unreinen Präparaten ihre Entstehung. Uebrigens ist es sehr zu bedauern, dass das Chloralhydrat diese örtlich reizende Wirkung besitzt, da diese uns eines werthvollen Applicationsverfahrens beraubt, das im concreten Falle um so mehr wünschenswerth war, als das Chlorhydrat einen höchst unangenehmen Geschmack besitzt, der das Einnehmen desselben auf die Dauer unerträglich macht, wie dies Jastrowitz bei seinen Versuchen auf Westphals Charité-Abtheilung zuerst beobachtete, wo schliesslich die Einführung durch die Schlundsonde bewerkstelligt werden musste.

Es liegt a priori nahe, zu vermuthen, dass ein Stoff, der sich im Blute in Chloroform umsetzt, also in einen Körper, der schon manchen Todesfall herbeigeführt hat, dass also auch Chloralhydrat, namentlich wenn es in grösserer Dosis zur Anwendung kommt, Gefahren für das Leben mit sich bringen kann. Dass bei Thieren grössere Dosen den Tod zur Folge haben, giebt schon Liebreich an, der 3 Grm. als die bei Kaninchen tödliche Gabe bezeichnet. B. W. Richardson (Med. Times and Gaz. Oct. 30. Nov. 6) fand 0,03 Grm. bei Fröschen narkotisch, 0,04 tödlich, bei Tauben 0,1—0,12 hypnotisch, 0,15 tödlich. Als höchste zulässige Dosis für den Menschen (bei Delirium tremens oder Tetanus) hat Liebreich 8 Grm. bezeichnet. Diese Gabe ist indess entschieden zu hoch. Jastrowitz sah danach starke Dyspnoe und zeitgemässes Sistiren der Respiration und Cyanose entstehen, also einen bedenklichen asphyktischen Zustand. Aber auch kleinere Mengen können schon in manchen Fällen Lebensgefahr bedingen. So wissen wir aus brieflicher Mittheilung von einem Falle im E. A. Hospital zu Göttingen, wo 4 Grm. bei einem an Gesichtsschmerz leidenden Frauenzimmer, welche subcutane Morphininjectionen nicht ertrug, einen solchen Zustand von Collapsus hervorbrachten, dass Camphor und andere Excitantien gegeben werden mussten. Ganz ähnlich ist ein Fall von Noir, der im Hospital von Brioude (Gaz. des Hôpitaux 149) zur Beobachtung kam. Ein Mann, dem der Unterschenkel amputirt werden sollte, erhielt zunächst als Hypnoticum 4 Grm. Chloralhydrat, dessen Reinheit durch die Kaliprobe vorher constatirt war; es stellte sich darnach Nausea, Erbrechen, nach 1 Stunde bedeutende Agitation, 38 Min. später ein ruhiger Schlaf ein. Als dem Kranken zum Zwecke der Anästhesirung 5 Grm. desselben Chlorhydrats gegeben wurden, zeigte sich auch wieder Uebelkeit, dann leichte Aufregung und Rausch, hierauf Einschlummern, mit baldigem Erwachen in delirirendem Zustande, nach 2 Stunden ein tiefer Schlaf, in welchem vollständige Anästhesie bestand, so dass die Operation vollzogen werden konnte; aber nach Vornahme derselben stellte sich beträchtliches Kaltwerden des Körpers, Blässe des Gesichts, ein fadenförmiger, sehr frequenter Puls ein, klebriger Schaum trat vor den Mund und etwa 2 Stunden später nach Anwendung excitirender Mittel erwachte der Patient unter heftigem Deliriren und Toben, welches nicht weniger als 7 Stunden anhielt, während welcher Zeit auch neue Brechanstrengungen auftraten; dann kehrte die Besinnung zurück, jedoch bei grosser Schwäche des Kranken.

Solche Fälle constatiren unsres Erachtens das Vorhandensein einer wahren *Chloralhydratvergiftung*, bei deren Bekämpfung offenbar die excitirenden Mittel eine Hauptrolle spielen werden. Liebreich hat neuerdings das Strychnin als Antagonist des Chlorals bezeichnet und will bei Thierversuchen Günstiges von dessen Anwendung gesehen haben; doch bedarf dies der Bestätigung.

Der Fall von Noir beweist übrigens die Richtigkeit unsrer obigen Angabe, dass der Werth des Chloralhydrats als Anästheti-

cum ein sehr beschränkter sei. Da wirkliche Anästhesie nur nach höheren Gaben, die leicht Lebensgefahr bedingen können, eintreten, bei den gewöhnlichen hypnotischen Gaben das Gefühl nur wenig abgeschwächt ist (wie schon Liebreich hervorhob) oder die Reflexbewegungen in einer für den Operateur störenden Weise fortbestehen, ist es mit dieser Anwendung des Mittels nichts und das Chloralhydrat kein Ersatzmittel des Chloroforms.

Man könnte bei dieser Sachlage leicht zu der Annahme gelangen, dass es auch mit der Liebreich'schen Theorie von der Umsetzung des Chlorals in Chloroform innerhalb des Blutes Nichts sei. Diese Theorie hat in der That ihre Gegner gefunden, die auf gewisse Differenzen der physiologischen Wirkung des Chloralhydrats und des Chloroforms sich stützen und ausserdem den Umstand betonen, dass der Athem der mit Chloralhydrat vergifteten Thiere keinen Chloroformgeruch zeige. Solchen will freilich B. W. Richardson constatirt haben, aber ihm gegenüber behaupten z. B. Demarquay (Compt. rend. LXIX. 10. p. 640) und Labbé und Goujon (Gaz. des Hôpit. 122) gradezu den charakteristischen Geruch des Chlorals wahrgenommen zu haben. Demarquay will besonders die dem Eintritte der Hypnose vorausgehende Hyperästhesie als die Chloralwirkung von der Chloroformwirkung unterscheidend betrachten. Labbé und Goujon betonen als unterscheidende Momente, dass Anästhesie der Cornea beim Chloral vor der Anästhesie des übrigen Körpers eintrete, dass die Einspritzung von Chloralhydrat ins Blut hypnotisch, die des Chloroforms excitirend (Wuthanfälle und Delirien bedingend) wirkt, dass bei tödlicher Chloralvergiftung zuerst die Respiration stillstehe, bei Chloroformvergiftung das Herz. Alle diese Momente sind aber nicht entscheidend und zum Theil wohl auf Beobachtungsfehler oder Schlüsse aus vereinzelten Versuchen zurückzuführen, wie die beiden letzteren (denn die subcutane Injection von Chloroform wirkt, wie Richardson hervorhebt, fast genau wie die analoge Application von Chloral und bei Chloroformvergiftung cessirt gar nicht selten die Respiration vor dem Herzschlage) oder sie erklären sich dadurch, dass eben die allmählige Bildung des Chloroforms im Blute andere Effecte haben muss als die directe Einführung fertigen Chloroforms. Auf letzteres Moment wollte z. B. Liebreich den seiner Ansicht nach wesentlichen Unterschied der Wirkung beider Körper, das Fehlen des Excitationsstadiums beim Chloral zurückführen; aber dieser Unterschied fällt nach den späteren Ermittlungen andrer Forscher weg. Im Allgemeinen lässt sich nicht läugnen, dass sehr grosse Aehnlichkeiten zwischen Chloral- und Chloroformwirkung bestehen, nicht allein, wie schon von Liebreich hervorgehoben wird, in dem Gange der Action, die zunächst das Gehirn, dann das Rückenmark und schliesslich das Herz betrifft, sondern auch in einzelnen anderweit constatirten Phänomenen, z. B. in dem Sinken der Temperatur (Jastrowitz, Drasche, Richardson u. A.), in dem Verhalten der Pupille, die zuerst Jastrowitz als stark verengert beschreibt

8. *Solutio Plenkii* wird durch Auflösen gleicher Gewichtstheile von Quecksilberchlorid, Alaun, Bleiweiss, Essig und Alkohol bereitet, für eine Portion von jedem 1 Drachma.

9. *Solutio Vlemingx modificata* nach Hebra. Dazu löscht man 1 Pfund gebrannten Kalk mit Wasser zum pulverförmigen Hydrat, setzt 2 Pfund Schwefelpulver zu und kocht das Gemisch mit 20 Pfund Wasser bis zu 12 Pfund Filtrat.

10. *Tinctura contra Scabiem* (Hebra's Theerseifenlösung). Dazu werden 2 Unzen Kreide, 6 Unzen Buchentheer, 1 Pfund grüner Seife und 1 Pfund Alkohol l. a. mit einander vermischt.

11. *Unguentum contra Scabiem* nach Hebra wird erhalten, wenn man 6 Unzen Schwefelpulver, 6 Unzen Buchentheer, 5 Unzen gepulverter Kreide, 1 Pfund grüner Seife und 1 Pfund Schweineschmalz l. a. mit einander vermischt.

12. *Unguentum Diachyli* eine l. a. bereitete Mischung von einfachem Bleiglättpflaster und Leinöl zu gleichen Theilen.

13. *Unguentum arsenicale* Helmundi ist eine Mischung von 1 Theil Pulvis Cosmi und 8 Theilen Unguent. Helmundi narc.-bals.

Die letztere Salbe dazu wird wiederum erhalten, wenn man 2 Scrupel Bleizucker, 2 Drachmen Schierlingsextract, 1 Scrupel Opiumtinctur und 2 Unzen Unguentum simplex mit einander vermischt.

14. *Unguentum Pagenstecheri* ist eine Mischung von 2 Gran des mit Kalkwasser aus Sublimat gefällten Quecksilberoxyds, mit 1 Drachme Unguent. Anglicani (Cold Créame) vermischt.

15. *Unguentum Rochardi* s. *Roschati contra Scabiem* nach Hebra wird erhalten, wenn man 1 Scrupel Quecksilberchlorür und 7 Gran Jod mit 1/2 oder mit 1 oder mit 2 Unzen Schweineschmalz vermischt.

16. *Unguentum Walhofii* ist eine Mischung von 1 Theil rothem Quecksilberoxyd mit 1 Unze Unguentum simplex.

17. *Unguentum Wilkinsonii* wird nach der *Originalformel* erhalten, wenn man 1/2 Pfund Theer, 1/2 Pfund Hausseife, 1/2 Pfund Schweineschmalz, 1/2 Pfund Schwefelblumen, 4 Unzen Terra cretosa und 2 Drachmen Schwefelammonium l. a. mit einander vermischt. Dagegen nach der von Hebra *modificirten Formel*, wenn 6 Unzen Schwefelblumen, 6 Unzen Theer, 1 Pfund grüner Seife, 1 Pfund Schweineschmalz und 4 Unzen Kreide gehörig mit einander vermischt werden.

b. *Rademacher's Heilmittel.* In Folge einer Anforderung theilt Hager (Centralhalle X, 417) die Original-Vorschriften zu den folgenden 23 Rademacher'schen Heilmitteln in folgender Art mit:

1. *Aqua Castorei*: R. *Castorei* canadensis minutim concisi, *Spiritus Vini* rectificati ana Grmm. 120, *Aquae* q. s. Digestione per duodecim horas effecta eliciantur Grmm. 720.

2. *Aqua Glandium*: R. *Glandium Quercus* electarum Grmm. 1800. Grosso modo contusis affunde *Spiritus Vini* rectificatissimi

auer's, der subcutane Dosen von 0,06—0,17 Grm. Bromalhydrat bei Kaninchen ein ziemlich langes Reizstadium und darauf folgende Anästhesie bei nicht deutlicher Hypnose hervorrufen sah. Ferner gibt Rabuteau an, dass beim Manipuliren des Bromals leicht Thränen und Nasencatarrh entstehe.

7. Jodal.

Nach Rabuteau (Gaz. hebdom. 43) bedingt Jodal zu 2 Grm. bei Hunden Anästhesie, später Convulsionen und Tod; die Section ergibt dunklere Färbung des Blutes als in der Norm, stärkere Röthung der Muskeln und Hyperämie in Bauchhöhle und in den Nervencentren.

8. Cyanwasserstoffsäure.

Wirkung wasserfreier Blausäure. — Unter dem Titel „Vergiftungsversuche mit wasserfreier Blausäure und ihr Nachweis im vergifteten Blute" bringt W. Preyer im Pflüger'schen Arch. für Physiologie H. 2. u. 3. p. 146 eine interessante Arbeit, die namentlich auch für den Nachweis des Giftes im Blute von grosser Wichtigkeit ist. Die Einathmung concentrirtesten Blausäuregases führt bei Meerschweinchen, wenn sie nur eine Secunde dauert, den Tod herbei; bei Kaninchen genügen 3 Secunden. Die Zeit vom Einführen der grade tödtlichen Dosis wasserfreier Blausäure bis zum letzten Athemzuge beträgt bei Meerschweinchen, wenn man von den mehrere Minuten später eintretenden, völlig effectlosen, inspiratoschen Zuckungen absieht, 5—16 Secunden, bei Kaninchen 15—20 Sec. und nach Application eines Tropfens auf das Auge 80 Sec., bei Benetzung der Zunge mit 7 Tropfen 60 Secunden. Die Minimaldosis wasserfreier Blausäure, die bei Meerschweinchen und Kaninchen letal wirkt, ist genau mit den vorhandenen Hülfsmitteln nicht zu bestimmen; im Blute der durch Inhalation getödteten Thiere konnte mittelst Wasserstoffsuperoxyd, das 0,000 001 Blausäure nachweisen kann, das Vorhandensein derselben nicht constatirt werden. Um sich zu vergewissern, in welcher Zeit in minimo Blausäure zu tödten im Stande ist, injicirte Preyer 1 Cc. 60 proc. Blausäure in die Jugularis eines nicht ganz ausgewachsenen Kaninchens; hier begannen die Krämpfe in 29ˢ und endigten in weiteren 10ˢ plötzlich, das Blut war in diesem Falle von mehr arterieller Farbe und der Tod erfolgte durch primäre Herzlähmung vor Aufzehrung des vorhandenen Blutsauerstoffs.

Die zu Preyer's Versuchen benutzte wasserfreie Blausäure war von Dr. Glaser im Kekulé'schen Laboratorium zu Bonn bereitet. Es mag gerechtfertigt sein, die *Vorsichtsmassregeln,* welche bei dem so gefahrvollen Experimentiren mit diesem Stoffe *unbedingt* innezuhalten sind, hier nach den Preyer'schen Angaben zusammenzustellen: 1. Niemand sollte allein mit wasserfreier Blausäure experimentiren. 2. In dem Raume, in welchem die Versuche an-

13. *Tinctura Artemisiae:* R. *Radicis Artemisiae* incisae Grmm. 150. Superinfusa *Aquae* destillatae et *Spiritus Vini* rectificatissimi ana Grmm. 360, digere per dies tres, tum exprime et filtra.

14. *Tinctura Nucum vomicarum* eodem modo paretur cum Nuc. vom., quo Tinctura Artemisiae.

15. *Tinctura Cupri acetici:* R. *Cupri sulphurici* puri Grmm. 90 et *Plumbi acetici* Grmm. 112,5. Conterendo commisceantur, donec in pultem confluentem inversa fuerint. Tum in lebetem cupreum immissa, affusis *Aquae* destillatae Grmm. 510, fac ebulliant. Mixturae refrigeratae immisce *Spiritus Vini* rectificatissimi Grmm. 390. Tum interdum agitando per hebdomades quatuor sepone, denique filtra.

16. *Tinctura Ferri acetici:* R. *Ferri sulphurici* crystallisati puri Grmm. 86,25 et *Plumbi acetici* Grmm. 90. In Mortarium ferreum immissa conterantur, donec in massam pultiformem conversa fuerint. Quo facto massam, affusis *Aquae* destillatae Grmm. 180 et *Aceti Vini* optimi Grmm. 360, in lebetem ferreum immitte, fac ut ebulliat et post refrigerationem admisce *Spiritus Vini* rectificatissimi Grmm. 300. Deinde mixtura liquida in vase bene clauso per aliquot menses seponatur, interdum agitando. Filtratio tunc efficiatur, si liquor colorem rubicundum duxerit. Liquor sit saporis odorisque Vini malacensis.

17. *Tinctura Chelidonii:* R. Herba *Chelidonii majoris* florescentis q. v. Herba in mortario lapideo contusa fortiter exprimatur. Succus inde obtentus, commixtus *Spiritus Vini* rectificatissimi aequali quantitate, saepius agitando, per aliquot dies digeratur, postremum filtretur.

18. *Tinctura Bursae pastoris* eodem modo paretur, quo Tinctura Chelidonii.

19. *Tinctura seminum Cardui Mariae:* R. Fructuum *Silybi mariani* Grmm. 1800. Fructus integri (non contusi), superinfusi *Spiritus Vini* rectificatissimi et *Aquae* destillatae ana Grmm. 1800, per octo dies digerantur et saepius agitantur, dein tinctura ope preli collecta filtretur.

20. *Unguentum Bursae pastoris:* R. Herbae *Capsellae bursae pastoris* recentis contusae Grmm. 360 et *Adipis suilli* Grmm. 720. Coque leni calore, donec humidum consumptum fuerit, tum exprime.

21. *Unguentum Calaminaris:* R. *Adipi suilli* Grmm. 360 et *Cerae flavae* Grmm. 90. Modico igne liquatis immisce *Lapidis calaminaris*, *Boli armenae*, *Lithargyri* et *Plumbi carbonici* ana Grmm. 60, omnia optime contrita. Ante refrigerationem perfectam adde *Camphorae* tritae Grmm. 7,5. Unguentum loco frigido servetur.

22. *Unguentum Jodi:* R. *Jodi* puri Grmm. 1,6. Jodum ope *Spiritus Vini* rectificatissimi guttis nonnullis contritum commisceatur cum *Adipis suilli* Grmm. 30.

23. *Zincum aceticum:* R. *Zinci sulphurici* crystallisati puri et *Plumbi acetici* crystallisati ana partes aequales. Utrumque sal seorsim solvatur *Aquae* destillatae fervidae quantitate decupla, tum

Lungen beim Durchschneiden schwach nach Blausäure. Dass die Quantität bitterer Mandeln hinreichten, den Tod zu bewirken, geht aus der von Maschka gemachten Berechnung, wonach die verschluckten 1200 Gran etwa 48 Gran Amygdalin entsprechen und somit über 3½ Gran wasserfreie Blausäure zu bilden im Stande sind, hervor.

Das *Journ. de Chim. med. Juin*, p. 260 bringt einen Fall, wo ein 35jähriger Mann in seinen kranken Zahn statt des beabsichtigten Silbernitrats, einige Tropfen Blausäure brachte, die den Tod augenblicklich herbeiführten. Eine Selbstvergiftung eines Mannes, seiner Frau und von 6 Kindern mit Scheele'scher Blausäure kam im Juni in London vor; die im Pharm. Journ (August, p. 87) gemachten Mittheilungen über dieselbe haben kein toxikologisches Interesse.

Interessant ist ein von Carrière im Bull. gén. de Thérap. Nov. 30. berichteter Fall von absichtlicher Selbstvergiftung mit einer Cyankaliumlösung, indem eine Frau die ihrem Manne als schmerzstillend verschriebene Solution mittelst ihres Clysopomps sich einverleibte, wonach sich rasch Bewusstlosigkeit und Krämpfe einstellten. Durch die rasche Darreichung eines Clystiers aus Eisenchlorid und die Anwendung äusserer Reizmittel und Excitantien wurde die Patientin wiederhergestellt,

Den Selbstmord eines zur Hinrichtung in Philadelphia bestimmten Mörders mit Blausäure, welchen Shapleigh (Amer. med. Journ. Oct. p. 421) referirt, heben wir hier hervor, weil das Blut des Vergifteten einer Commission der Aerzte zu Philadelphia zur Untersuchung übergeben wurde. Der von W. W Keene und H. B. Hare erstattete Bericht constatirte die hellrothe Farbe und flüssige Beschaffenheit des Blutes, die Integrität der rothen Blutkörperchen und die Darstellbarkeit von Haemoglobin- und Haematincrystallen aus demselben.

A. B. Arnold in Baltimore (Americ. Journ. of Pharm. March 137) theilt eine 3 Personen betreffende Vergiftung durch Cyankalium mit, welche auf die Verhältnisse der Apotheken in Amerika ein trauriges Licht wirft. Arnold hatte einem 2jährigem Kinde eine 2 Scrupel chlorsaures Kali enthaltende Mixtur verschrieben, wovon 1 Theelöffel fast augenblicklich Convulsionen und kurze Zeit darauf den Tod bedingte. Als der Arzt die Mixtur einige Mal an den Mund gesetzt hatte, um sich von einem etwaigen Irrthume durch den Geschmack zu überzeugen, wurde ihm leicht schwindelig und Neigung zu gähnen und Ructus befiel ihn, auch wurde es ihm bald hernach schwer, die Kiefer beim Sprechen zu bewegen. Als er nun zu einer Apotheke eilte, nahmen die Symptome zu und der Gang wurde unsicher; er konnte noch ein starkes Brechmittel fordern, aber beim Trinken desselben, wobei er keine Geschmacksperception katte, fiel er um, wurde blau im Gesicht, athmete langsam und schwer und verlor das Bewusstsein, das erst nach 6 St. wiederkehrte, in welcher Zeit er in völligem Stupor verharrte, so dass unfreiwilliger Abgang von Urin und Fäces er-

chen gleichförmigen Masse zerrieben, in ein Deplacirungsgefäss gebracht, jene beiden colirten und abgepressten Flüssigkeiten darauf gegossen und nach dem Durchlaufen noch so viel Wasser verdrängend nachgehen gelassen, dass das ganze in einem Gefäss mit 6 Unzen Zucker aufgefangene Liquidum mit dem sich darin lösenden Zucker genau 1 Pint beträgt. Unter dem Namen

Glycerate of Tar hat Moore (am angef. O. S. 115) ferner ein in ähnlicher Art zu bereitendes Präparat angegeben, worin aber die 12 Unzen Zucker durch 4 Unzen Glycerin ersetzt sind, sonst aber dasselbe Verhältniss des Theers enthalten ist.

Syrupus tolutanus. Bei der gewöhnlichen Bereitung dieses Syrups hat Dumenil (Journ. de Ch. médic. 5. Ser. IV, 593) gefunden, dass der Tolubalsam, wenn man ihn mit warmem Wasser auszieht, superficiell zusammenbackt und daher das Wasser nicht alle aromatischen Bestandtheile auszuziehen vermag, und dass man diesen Syrup viel reicher daran bekommt, wenn man 70 Theile Tolubalsam unter Erwärmung in 40 Theilen 90procentigem Alkohol löst, mit dieser Lösung fein gezupfte Baumwolle tränkt, dieselbe trocknet, nun 2 Mal nach einander jedesmal mit 1250 Theilen Wasser digerirend auszieht, beide Auszüge vermischt, filtrirt und mit 4500 Theilen Zucker in Syrup verwandelt.

Zu dieser Vorschrift hatte der Apotheker Walmé zu Chauny (Aisne) die erste Idee angegeben.

Syrupus Violarum. Die durch das leichte Verderben des Veilchensyrups entstehenden und wohl bekannten Unannehmlichkeiten und Verlegenheiten haben Bouilhon (Journ. de Ch. médic. 5. Ser. IV, 596) veranlasst, die schon häufig versuchten, aber immer misslungenen Versuche zu wiederholen, denselben aus sorgfältig *getrockneten* und wohl verwahrten Veilchenblumen jederzeit in den, dem Verbrauch entsprechenden Mengen herzustellen, und ist ihm solches auch durch einen geringen Zusatz von Citronensäure, anscheinend auch zulässig, in folgender Art geglückt:

Man übergiesst z. B. 2 Grammen der trocknen und gut erhaltenen Veilchenblüthen und 5 Milligrammen Citronensäure in einem zinnernen Gefäss mit 100 Grammen siedendem Wasser, lässt 4 Stunden lang stehen, presst den Auszug ab, extrahirt den Rückstand noch einmal mit so viel Wasser, dass beide vermischten und filtrirten Auszüge zusammen 100 Grammen betragen, und löst darin 180 Grammen Zucker auf.

Syrupus Extracti carnis. Dieser in Frankreich gebräuchliche Syrup ist nach dem „N. Jahrbuche der Pharmac. XXXI, 35“ eine regelrecht hergestellte Mischung von 5 Theilen des Liebig'schen Fleischextracts mit 5 Theilen heissem Wasser und 150 Theilen Syrupus simplex, welche bei der Aufbewahrung klar bleibt und sich gut conservirt.

fen schnell und es erscheint der saure Hämatinstreif (33—36). Gegen Alkalien sind sie resistenter und bleiben noch nach 24 St. vernehmbar, während der alkalische Hämatinstreif (40—48) nur schwach bemerkbar ist. Weinsaures Eisenoxydul-Ammon bringt die beiden Streifen zum Verchwinden und ruft dafür einen Absorptionsstreifen (37—41) hervor, der schmaler ist und mehr nach dem rothen Ende hin liegt, als das bekannte Band des reducirten Hämoglobins (48—65). Im Gegensatz hierzu zeigt das *saure cyankaliumfreie* durch HO^2 gebräunte Blut nur den Streifen des sauren Hämatins (33—36).

Inzwischen hat Schönbein (Pharmaceut. Centralhalle Bd. IX. p. 296) in der schon früher von Pagenstecher gefundenen *Blaufärbung, die blausäurehaltige Guajactinctur* durch Kupferoxydsalzlösungen erfährt, ein anderes äusserst empfindliches Mittel zur Auffindung von sehr kleinen Mengen von Blausäure erkannt. Tränkt man Filtrirpapier mit frisch bereiteter Guajactinctur von 3—4% Harzgehalt und benetzt dasselbe nach dem Verdunsten des Weingeistes mit Kupfervitriollösung von 1/4 Proc. Salzgehalt, so wird solches Papier noch von sehr geringen Mengen Blausäure gebläut, z. B. sogleich, wenn es in einem 20 Liter fassenden Ballon eingeführt wird, in den man vorher nur einen Tropfen einprocentiger Blausäure gebracht hatte. Nach Schönbein verläuft der hier stattfindende chemische Vorgang nach der Gleichung: $3CuO + 2HCy = Cu^2Cy, CuCy + 2HO + O$, und der frei werdende Sauerstoff wird von dem Harz aufgenommen.

Die angeführte Gleichung liefert auch die Erklärung für eine andere von Schönbein aufgefundenen Reaction auf Blausäure. Benetzt man einen trocknen Streifen jodkaliumhaltigen Stärkepapiers (mit 1 Th. Jodkalium, 10 Th. Stärke und 200 Th. Wasser bereitet) mit Kupfervitriollösung von 1/4 Proc. Salzgehalt, so wird derselbe in einer blausäurehaltigen Atmosphäre gebläut und z. B. wenigstens noch roth gefärbt, wenn man ihn in einen 10 Liter fassenden Ballon einführt, in den man vorher einen oder zwei Tropfen einprocentiger Blausäure hat fallen lassen. Nach einiger Zeit verschwindet die Färbung wieder, da sich das Jod der gebildeten Jodstärke mit der Blausäure in Jodcyan und in Jodwasserstoff umsetzt. Auch letzteren Umstand, nämlich die *Entfärbung* der Jodstärke durch Blausäure, kann man nach Schönbein als äusserst empfindliches, noch den Nachweis von 1/2000000 derselben gestattendes Reagens auf Blausäure benutzen. Der Verf. bereitete sich zu diesem Zweck eine passende wässrige Jodstärke in der Weise, dass er 1 Th. Stärke mit 500 Th. Wasser aufkochte, filtrirte und das Filtrat mit der erforderlichen Menge gesättigten Jodwassers versetzte.

Nach W. Preyer (Pflüger's Arch. f. Physiologie, 1860. p. 146) ist Schönbein's Guajac-Kupfersulfat-Probe von einer viel grösseren Empfindlichkeit zur Erkennung der Blausäure als die Wassertoffsuperoxyd-Reaction. Derselbe fand es übrigens zweckmässig, an Stelle des Schönbein'schen Papiers ein Gemisch von einer

sehr verdünnten weingeistigen Guajacharzlösung und so wenig höchst verdünnten wässriger Kupfervitriollösung, dass dadurch keine Trübung hervorgebracht wird, zu verwenden. Als das Blut eines ausgewachsenen Kaninchens, welches 9—10 Secunden den Dunst 60procent. Blausäure eingeathmet hatte und daran in 25 Secunden gestorben war, direct in eine verdünnte Schwefelsäure enthaltende Retorte gebracht und dann destillirt wurde, so trat in der Vorlage, die jenes Gemisch enthielt, schon nach 10 Minuten Blaufärbung ein, während eine andere Probe desselben Blutes auf Wasserstoffsuperoxyd nicht im Mindesten reagirte. Bei einem zweiten Kaninchen, das 3—3½ Minuten von der 60procent. Blausäure geathmet hatte und dann in 2 Minuten zu Grunde gegangen war, wurde auf gleiche Weise ebenfalls noch ein positives Resultat erhalten. Wenn von Schönbein viel Werth darauf gelegt wurde, dass frisch bereitete Guajactinctur zur Anwendung komme, so hat Preyer seinerseits mit einer schon 3 Jahre aufbewahrt gewesenen Guajactinctur noch die besten Resultate erzielt.

Auch von Eckmann in Upsala (Upsala Läkare förenings Förhandlingar. Bd. IV. H. 3. 213; auch N. Jahrb. f. Pharm. Bd. XXXII. p. 30. Juli 1869) sind Versuche über die Anwendbarkeit dieser Blausäure-Probe bei gerichtlichen Untersuchungen angestellt worden. Mit Benutzung des von Almén angegebenen Verfahrens, freie Blausäure durch Einblasen von Luft aus einer Flüssigkeit auszutreiben, gelangte Eckmann zu der folgenden Nachweisungsmethode: Man bringt die verdächtige Flüssigkeit in einen Kolben, säuert sie an und prüft mittelst Bleipapiers auf Schwefelwasserstoff, der nachtheilig auf die Reaction einwirkt. Ist solcher vorhanden, so versetzt man, um ihn zu binden, mit Kupfervitriollösung. Nun legt man Schönbein'sches Guajac-Kupfersulphatpapier (s. oben) über die Kolbenöffnung, stösst eine Glasröhre hindurch, die bis in die Flüssigheit eintaucht, bläst Luft hindurch und beobachtet, ob das Papier sich blau färbt. Mag nun die Färbung eintreten, wodurch die Anwesenheit der Blausäure constatirt ist, oder nicht, so unterwirft man jetzt die Flüssigkeit der Destillation und prüft das Destillat in gleicher Weise von Neuem. Bei Anwendung von faulem Blut erhält man in Folge der Gegenwart von Schwefelwasserstoff, wenn dieser nicht in der oben angegebenen Weise gebunden wurde, zwar auf der oberen Seite des Papiers einen blauen Fleck, auf der unteren dagegen einen gelbweissen glänzenden, und es scheint, als ob der Schwefelwasserstoff bei längerer Einwirkung die blaue Farbe ganz zerstören könne.

9. Carbolsäure.

Vergiftung mit Carbolsäure. Auch im Jahre 1869 gab die Carbolsäure zu Vergiftung Veranlassung. So erhielt nach dem Pharm. Journ. March. p. 548 im Derby Infirmary in Folge eines Versehens der Wärterin ein Kranker innerlich eine Waschung aus Oel und Carbolsäure, welche trotz angewendeter Gegenmittel den Tod

zur Folge hatte. Edward Swain (Lancet. March. 20. p. 305) berichtet über die tödtliche Vergiftung eines Geisteskranken (früheren Trinker) im County Asylum zu Brokwood (Surrey) herbeigeführt durch eine ebenfalls von einer Wärterin verschuldete Verwechslung von Sennesblätteraufguss und zur Desinfection gebrauchter unreiner Carbolsäure. Die gewonnene Quantität betrug $1\frac{1}{2}$ Unzen. Es entstand sofort weisse Färbung der Lippen und der Zunge, brennender Schmerz in der Speiseröhre, der durch Wassertrinken zu mässigen versucht wurde, dann in 4—5 Min. stockende Sprache, Stammeln, wankender Gang, endlich Bewusstlosigkeit. Trotz der Darreichung des Eiweisses von 6 Eiern und Ausspülung des Magens mittelst der Magenpumpe mit Magnesia suspendirt haltenden Wasser trat stertoröse Respiration und trotz eingeleiteter künstlicher Athmung der Tod in etwas über 1 Stunde nach dem Einnehmen des Giftes ein; die Pupillen waren gleich, von normaler Weite, auf Lichtreiz nicht reagirend; der Puls sehr schnell, klein aussetzend, die Extremitäten zur Zeit des Todes enorm kühl. Bei der 40 Stunden nach dem Tode vorgenommenen Section fand sich Hyperämie der Kopfhaut, starke Füllung der Sinus durae matris mit theerartigem Blut, ebenso der Gefässe der Hirnoberfläche, Blässe der Gehirnsubstanz, normales Verhalten von Lungen und Herz, Leere der Herzkammern, Hypertrophie der Leber, die, wie die Milz, beim Einschnitte stark nach Carbolsäure roch, Hyperämien beider Nieren, besonders der linken, weisse Färbung der Mundschleimhaut, Blasen auf Lippen und Nase, Congestion der Speiseröhre, deren Schleimhaut bei der leisesten Berührung ablösbar war; der Magen und die Gedärme bis zur Mitte des Ileum enthielten bräunlich rothe Flüssigkeit von starkem Carbolsäuregeruch, die Magenschleimhaut war intensiv geröthet und zeigte 2 Zoll von der Cardia zwei Gruppen Flecke von 2 Linien bis $\frac{1}{4}$ Z. Durchmesser mit schwarzem Centrum und grünlichem Hof. Es fand sich in diesem Falle auch im Hirn ein alter apoplektischer Heerd und nimmt Swain an, dass dieser Zustand des Gehirns den rapiden Eintritt des Todes erklären könne.

Vielleicht spielt der eigenthümliche Zustand des Gehirns auch eine Rolle in Bezug auf das Zustandekommen einer tödtlichen Vergiftung durch äussere Anwendung von Carbolsäure, welche im Ernst-August-Hospitale zu Göttingen beobachtet und von B. Wicke in No. 19 und 20 der Deutschen Klinik beschrieben ist. Bei einem 12 Jahre an Favus leidenden 19jährigen Burschen wurde, als Epilation, Jodtinctur u. s. w. Heilung nicht erzielen konnte, crystallisirte Carbolsäure mit einem Pinsel auf etwa $\frac{2}{3}$ der Kopfhaut eingepinselt und darüber, um die Verdunstung möglichst zu hindern, Stanniolplatten mit einer Mischung von Schlemmkreide und Carbolsäurelösung (1 Th. Säure mit 4 Th. Leinöl) gelegt, die mittelst eines Tuches noch mehr befestigt wurden. Hierauf klagte der Patient über Kopfweh und Schwindel, die beim Verlassen des Saales alsbald nachliessen, doch schon wenige Minuten später wurde er auf seinem Zimmer auf dem Bette liegend cyanotisch

ohne Herzschlag und Respiration gefunden und konnte nicht wieder ins Leben zurückgerufen werden Auch hier wurde das Blut dunkel und flüssig, das Herz leer, die Hirnsinus gefüllt gefunden; ausserdem aber eine Atrophie der rechten Grosshirn- und der linken Kleinhirnhämosphäre und sonstige Anomalien der Hirnsubstanz. Dass übrigens, wie Wicke meint, die Vergiftung nur durch „Einathmung" bedingt sein könne, glauben wir nicht, da es sich um eine flüssige Substanz handelt, die recht gut die Haut in Gasform durchdringen kann. Uebrigens gelang der Nachweis der Carbolsäure in dem dem Gehirn und der Pfortader entnommenen Blute mittelst der Fichtenspanreaction nach Destillation des mit etwas Schwefelsäure versetzten Blutes Wicke nicht.

Noch gehört hierher eine von Barlow (Lancet, Sapt. 18. p. 404) berichtete tödtliche Intoxication. Dieser Fall betrifft einen 60jährigen Potator in Manchester, der beim Erwachen aus einem Rausche etwa 1 Unze unreiner Carbolsäure trank und danach, wie es scheint, sofort unter Schäumen der Mundes, Cyanose des Gesichtes und Verlust von Bewusstsein und Sprache hinfiel und binnen 10 Minuten verschied. Bei der Obduction, 25 Stunden nach dem Tode, fand sich Todtenstarre nicht; die Körperoberfläche war livid, namentlich an Gesicht und Hals, die Lippen, Zunge, Gaumen und Schlund weiss und hart, die Lungen blutreich, sonst normal, das Gehirn nicht hyperämisch, der Magen contrahirt, fest, die Wandungen stark verdickt, die Schleimhaut gerunzelt, gegen den Pförtner zu geröthet, der Inhalt des Magens stark nach Carbolsäure riechend, die Intestina äusserlich etwas geröthet, sonst normal, ebenso Milz und Nieren gesund, jedoch bis zum folgenden Tage ganz schwarz geworden.

Gefahren beim Gebrauche der Carbolsäure. — Edwards (Practitioner Nov. p. 323) hat zwei Fälle von Uteruskrebs beobachtet, wo Carbolsäuse örtlich längere Zeit applicirt wurde, um die Fötidität des Ausflusses zu beseitigen; bei beiden stellte sich unerwartet Urämie und Tod unter Delirien ein, den Edwards als Folge der Carbolsäurewirkung ansieht. Der Connex wird indess von Playfair (Practitioner. Dcb. 385) in Frage gezogen.

Bei Inhalation von Carbolsäurelösung gegen Bronchorhöe warnt Marcet (Practitioner. I. 265, 1868), weil er dadurch Schwindel und Sinken der Herzthätigkeit eintreten sah,vor zu grossen Dosen.

Nach Fuller (Brit. med. Journ. Febr. 20) sollen kräftige und an Alkohol gewöhnte Männer bei allmähliger Steigerung der Dosis von 2 Tropfen an es bis auf Gaben von 15 Tropfen 3—4 mal täglich bringen, Frauen selten über 6—7 Tropfen. Nach höheren Dosen resultirte Brennen im Schlunde, $1/4$—$1/2$ Stunde anhaltender Schwindel, kalter Schweiss und schwacher Puls. Der Urin soll bei Fuller's Versuchen stets grünliche Färbung gezeigt haben.

Ueber die Wirkung der Carbolsäure auf den thierischen Organismus, auf pflanzliche Parasiten und gegen Hautkrankheiten bringt Isidor Neumann (Wien) im Archiv für Dermatologie

und Syphilis (I. 3. p. 424) einen ausführlicheren, auf Experimentaluntersuchungen sich gründenden Artikel. Hiernach rufen diluirte Carbolsäurelösungen (1:7) (2—6 Tropfen) bei Fröschen nach Einspritzung in das Lymphherz oder die Haut der Weichen oder der Extremitäten constant einen lähmungsartigen Zustand der Hinterbeine, und zwar zunächst an der injicirten Seite, dann der Vorderbeine hervor, hiernächst Zuckungen der Muskeln, bei jedem Geräusche gesteigert, anfangs Beschleunigung, später Verlangsamung der Respiration und ebenso des Kreislaufes, ferner Verstärkung der Secretion der Hautdrüsen; Muskelcontractionen nnd Sensibilität bleiben bis zum Tode erhalten, nach welchem stärkere Gefässfüllung in der Medulla oblongata, sowie Hyperaemie und Ekchymosen in der Leber sich stets fanden. 3—4 Tr. in Glycerin gelöster Carbolsäure bewirkten Vergiftung in 5 Minuten und Tod in 24 Stunden; nach 4 Tropfen in wässriger Solution erfolgte Intoxication mit Ausgang in Erholung. Die Angabe, dass auch nach Durchschneidung sämmtlicher Weichtheile einer Extremität bis auf den Nervus ischiadicus und Einbringung von Carbolsäure in den abgetrennten Schenkel, der nur mittelst des Nerven mit dem Rumpfe in Zusammenhang blieb, tödtlich verlaufende Vergiftung, freilich erst später, sich eingestellt haben soll, beruht jedenfalls auf einem unreinen Experimente. Directe Injection in das blossgelegte Herz wirkte natürlich viel früher (in 2 Stunden) tödtlich. Bei Kaninchen bewirkten 2 Tropfen innerlich (in Capseln) schon in 1 Min. Hinfallen unter heftigen Convulsionen bei Erweiterung der Pupille, Unbeweglichkeit des Bulbus und der Augenlieder, starker Injection der Ohrmuschel und Erholung in 25 Minuten; 6 Tropfen Acidum carbolicum mit Wasser verdünnt, reichen zur Tödtung in $2^1/_2$ Stunden hin, wenn sie subcutan injicirt werden; 2 Tropfen in 10 Tropfen Wasser bedingen Intoxication von nur $^1/_2$ Stunde Dauer 1 Scrupel innerlich tödtet in 5 Minuten; Injection von 2 Tropfen in die Jugularvene sofort. Kleine Dosen innerlich haben oft Diarrhoe und Tod der Versuchsthiere zur Folge. Hunde erholten sich bei interner Application in Pillenform nach 60—80 Gran, wonach sie Beschleunigung des Athmens und vermehrte Speichelsecretion bekamen, starben aber nach 30 Gran in Lösung, wonach zuerst Convulsionen, dann nach 1 St. ein Zustand von Erholung, hierauf aber zunehmende Schwäche, Appetitmangel und in 4 Tagen Tod erfolgte. Die Section wies starke Injection der Gehirnhäute, Blutreichthum des Gehirns, Blutreichthum der Lungen und beginnende Verfettung und körnige Entartung der Labdrüsenzellen und der Zellen in den Nierencanälchen nach. In den Versuchen an Hunden bei subcutaner Injection entwickelte sich 2 mal ein grosser Abscess an der Applicationsstelle und später pyämische Erscheinungen, 2 mal drang bei innerer Application in Lösung die Flüssigkeit in die Lungen und tödtete rasch; nur in einem Falle, wo das Mittel zu 1 Drachme rasch Convulsionen bedingte, aber Erholung erfolgte, bedingte eine weitere halbe Drachme Erneuerung ersterer, rasche Abmagerung, Diar-

rhoe und Tod in 6 Tagen, wo dann ebenfalls hochgradige fettig körnige Entartung der Leber sich fand. Diese fettig körnige Entartung der Leber soll sich nach Prof. Bruckmüller auch bei Hunden finden, die mit diluirter Carbolsäurelösung gegen Hautkrankheiten eingerieben sind und unter den gleichen Intoxicationserscheinungen zu Grunde gehen.

Ueber die Wirkung der Carbolsäure beim Menschen gibt Neumann nach seinen Erfahrungen an, dass nach Tisch grosse Dosen ertragen werden, dass nach kleinen Dosen, 2—3 Gran pro die, bei kleinen Kindern Schwindel und Delirien auftreten können und dass dasselbe bei zarten Frauen der Fall ist, während einzele männliche Individuen selbst bis 50—60 Gran pro die in Pillenform, zuweilen auch in Lösung selbst bis zu 2 Scrupel pro die gut vertrugen. In den beigefügten Krankengeschichten findet sich ein Fall, wo bei dem Gebrauche des Mittels zu 12—25 Gran pro die in Pillenform auch ein Mann zeitweise Mattigkeit, Schwindel, Ringesehen, Ameisenlaufen und starken Schweiss bekam, was sich nach Aussetzen des Mittels verlor. Bei einem zarten männlichen Individuum von 38 Jahren bewirkten 10 Gran in Solution jedesmal dieselben Erscheinuugen und Kopfschmerz.

Neumann hat das Mittel innerlich gegen Syphilis, sowohl in kleinen als in grossen Dosen ohne Erfolg, gegen Psoriasis mit dem Erfolge, dass die Hyperaemie sich verminderte, ohne dass die übrigen Erscheinungen schwanden, gegen Prurigo ohne Effect benutzt. Aeusserlich ist von ihm zum Aetzen bei Lupus maculosus, bei syphilitischen Indurationen, bei Corona syphilitica, bei Syphilomen an der Zunge, bei breiten Condylomen und bei weichen Geschwüren eine Mischung von 3 Theilen und 11 Theilen Alkohol sehr zweckmässig gefunden.

Schimmelpilze werden nach Neumann's Untersuchnngen in ihrer Keimung durch Carbolsäure, dagegen nicht durch carbolsaures Natron gehemmt, jedoch ist dies auch bei ersterer nur in concentrirter Lösung (1:300—500) und nicht in diluirterer (1:1000) der Fall, auch genügt einmaliger Zusatz der Solutionen von 1:500—400—300 nicht, sondern erst wiederholte Behandlung mit denselben.

Von Interesse für die antiseptische Wirkung der Carbolsäure ist eine Notiz von Werner Schmid (Med. Centralbl. 24. Apr.), wonach sie andern Antiseptica gegenübersteht. Es ist nämlich kein Ozonid und besitzt auch nicht die mindeste Fähigkeit Luft zu ozonisiren; im Gegentheil bindet es den *Ozonsauerstoff*, sei derselbe frei oder gebunden, (so Ozon, den Sauerstoff der Chromsäure, des Bleiperoxyds, des Chlorwassers, Brom-, Jodwassers, des Wasserstoffperoxyds bei Mitwirkung von Ferrosulfat) sehr energisch unter Dunkelwerden und Desactivirung des Ozons.

Sulfocarbolsäure (*Phenylschwefelsäure*). — In der Med. Society machte Sansom (Med. Times and Gaz. March. 30. p. 313) Mittheilungen über Wirkung und Anwendung der *Phenylschwefelsäureverbindungen*. Unter diesen soll die relativ grösste gährungs-

hemmende Kraft dem phenylschwefelsaurem Natron zukommen, nächstdem dem Kali und hiernach dem Ammonium-Sulfocarbolate. Diese Verbindungen werden rasch resorbirt, wirken selbst alle vier Stunden in Drachmendosen genommen nicht giftig und zerfallen im Organismus in Carbolsäure und Natronsulfat, von denen erstre durch den Athem, letztres durch den Urin ausgeschieden wird. Die Leichname und der Urin von Personen, welche Sulfocarbolate genommen, faulen langsam. Sansom hat das Natriumsalz Monate lang bei Phthisikeru mit dem Erfolg, dass unter 35 Pat. 28 sich erheblich besserten, gegeben, und will auch in der Behandlung zymotischer Krankheiten damit glücklich gewesen sein. J. Wood (ebendaselbst) empfiehlt das *phenylschwefelsaure Zink* zur Behandlung von Wunden und Abscessen zur Verhütung von Pyämie und als Injection bei Gonorrhoe, wo es wie Zinkvitriol wirkt und ausserdem den Geruch vermindert, endlich als Waschung bei Ulcera syphilitica, wo es besser als das die Umgebung entzündende Oel von Lister oder als die verdunstende Carbolsäurelösung wirkt. Bei Behandlung von Pyämie sahen weder Wood noch Spencer Watson von Sulfocarbolaten entschiedene Erfolge.

10. Kreosot.

Ein Fall von Vergiftung durch Kreosot, von Müller in Württemb. med. Corresp. Bl. 42 mitgetheilt, betrifft einen 2jährigen Knaben, der 20 Tropfen bis 1/2 Drachmen Kreosot, das für seine Mutter als Zahnwehtropfen dienen sollte, verschluckte. Hierauf traten sofort Geifer vor dem Munde, Schluckbeschwerden und Bewusstlosigkeit ein, welche letztre nach einiger Zeit wieder schwand, dann kam es zu Würgen und Erbrechen des Mageninhaltes, das Kind liess ganz braunen Urin und bekam starke Erstickungsanfälle mit starkem Röcheln, heftige Angst und Unruhe, endlich Zucken, wurde aufs Neue besinnungslos und starb in 17 Stunden. Die Section, 51 Stunden nach dem Tode, ergab Abwesenheit des Leichengeruches, während das zum Abwischen des Erbrochenen benutzte Sacktuch stark nach Kreosot roch, pergamentartigen Saum an den Lippen, mässige Verätzung auf Zunge, Schlund und Oesophagus, wo nur die Schleimhaut schmutzig weissgelblich gefärbt und leicht abziehbar war, noch geringere im Magen, ungewöhnlichen Blutreichthum von Gehirn, Lungen und Baucheingeweiden und Geronnensein resp. Dickflüssigkeit des Blutes im Herzen und in Schnitten der Leber und Nieren.

11. Anilin.

Nach einem Referate von Rudnew im Jahresberichte von Virchow und Hirsch (Jahrgg. 3. Bd. 1. p. 342) gelangte Winogradow zu folgenden Resultaten über die Wirkung des Anilins beim Menschen:

1) Langdauernde Anwendung der Anilinsulfats bei Epilepsie und Chorea giebt in einigen Fällen günstige Resultate.

2) Die Hauptwirkung des Anilins auf das Nervensystem besteht in der Depression des Rückenmarkes.

3) Die tactile Empfindung wird, obgleich in einem geringeren Grade, auch durch das Anilin vermindert.

4) Die Depressionen werden nicht alle Arten von Empfindungen gleichzeitig aufheben, sondern sie hören successive nach und nach auf.

5) Das Anilin wirkt auch auf die peripherischen Sensibilitätsnerven deprimirend.

6) Die Wirkung des Anilins zeichnet sich bei Entfernung des grossen Gehirns dadurch aus, dass bei der Vergiftung häufige und dauernde Zuckungen eintreten.

7) Die Depression des Rückenmarkes bei der Vergiftung mit Anilin schreitet von unten nach oben.

8) Bei der Vergiftung mit Anilin kommen ausserdem Störungen in den coordinirten Bewegungen vor, und beobachtete man dieses nur an Fröschen, bei welchen das grosse Gehirn nicht fortgenommen, sondern erhalten war.

9) Durch das Anilin kann man die Krämpfe bei der Vergiftung mit Strychnin aufheben.

10) Das Anilin vermindert die Anzahl der Herzschläge, ohne dass die Energie des Herzens beeinträchtigt wird.

9. Anilinfarben. Corallin.

An die im Berichte des vorigen Jahres mitgetheilten Fälle von eigenthümlichen Exanthemen an Füssen und Unterschenkel in Folge des Tragens mit Corallin gefärbter Strümpfe schliesst sich eine weitere Beobachtung von Tardieu, welche einen 23jährigen früher gesunden Menschen betrifft, bei dem sich schon sehr rasch nach dem Tragen derartiger Strümpfe ein Bläschenausschlag unter allgemeinen Unwohlsein, Fieber, Kopfschmerz und Gastralgie entwickelte. Tardieu hat mit Roussin den aus den Strümpfen mit siedendem Alkohol ausgezogenen Farbstoff zu Experimenten an Thieren benutzt, wobei sich die subcutane Injection der alkoholischen Lösung für einen Frosch in 4 Std., für einen Hund in 36 Std., für ein Kaninchen am 3. Tage, bei letzterem nach zuvoriger heftiger Diarrhoe tödtlich erwies. Tardieu und Roussin untersuchten dann das reine Corallin, bezüglich dessen wir erwähnen müssen, dass es durch aus Phenylsäure resp. der daraus gewonnenen Rosolsäure durch Contact der letzteren in verschlossenem Gefässe mit Ammoniak bei 150° dargestellt wird und eine solide rothe Masse, die bei reflectirtem Lichte grün oder dunkelgelb erscheint und in Alkohol und Oelen leicht löslich ist. Eine alkoholische Lösung von 0,15 Grm. Corallin bewirkte bei subcutaner Injection am Hunde Verlust des Appetits, Intestinalstörungen, Depression und Schmerz an der Injectionsstelle, weitere Injection von 0,2 am vierten Tage

nach der ersten ausgeführt, tödteten unter den nämlichen Erscheinungen am dritten Tage. Eine einzige Injection von 0,2 tödtete unter denselben Erscheinungen ein Kaninchen in 4 Std. und noch schneller erlag ein Frosch nach 0,05 Grm. Bei der Section zeigte sich acute Entzündung und Eiterung an der Applicationsstelle und im Darmkanal (nicht im Magen), fettige Degeneration der Leber und in ganz eigenthümlicher Weise eine Rothfärbung der Lunge durch den Farbstoff, wodurch die Lungenoberfläche ganz homogen roth erschien. Es gelang Roussin den Farbstoff aus Leber und Lunge der vergifteten Thiere wieder zu gewinnen und damit einen Strang Seide zu färben (Les mondes. Févr. 4 — Pharm. Journ. March p. 546). Tardieu giebt in einer späteren Veröffentlichung Notizen über ähnliche Beobachtungen von Despaulx-Ader, Cerise und Michalsky (in der letzten handelt es sich um ein fünfjähriges Kind, das 3 Monate lang an dem characteristischen Ausschlage litt) und legt die Differenzen dar, welche die Vergiftung durch Corallin von den durch das Tragen mit Anilinroth gefärbten Unterjacken verursachten Intoxicationen unterschieden, welche neuerdings durch einen Fall von Viaud-Grandmarais die Aufmerksamkeit wieder auf sich gezogen haben. Weiterhin betrachtet Tardieu die Reactionen der hauptsächlichsten, zum Färben benutzten rothen Farbstoffe: Krapp, Cochenille, Murexid, Saflor, Fuchsin oder Anilinroth und Corallin, von denen die drei ersten nur vermittelst eines Metalloxyds (Krapp mit Thonerde und Zinnoxyd. Cochenille mit Zinnoxyd, Murexid mit Quecksilber- und Bleioxyd) auf die Gewebe fixirt werden können, während die übrigen drei keiner solchen Beize bedürfen. Diese Reactionen sind folgende:

1) Krapproth als die beständigste aller organischen rothen Farben verändert sich nicht durch 3—4% Lösungen von Ammoniak oder Salzsäure.

2) Cochenilleroth in Ammoniak getaucht wird violett und theilt der Flüssigkeit eine sehr lebhafte violette Farbe mit.

3) Murexidroth wird bei blosser Berührung mit einer Citronensäurelösung gefärbt.

4) Saflorroth wird vollständig durch kurzes Kochen mit ½% Seifenlösung entfärbt.

5) Anilinroth entfärbt sich sehr rasch durch Contact mit Ammoniak, die Farbe erscheint wieder durch Zusatz einer Säure oder durch Verdampfen des Alkalis. Im Marsh'schen Apparat lassen sich Spuren von Arsen entdecken (da bekanntlich die Arsensäure zur Darstellung des Fuchsins dient.

6) Corallinroth löst sich nicht in kaltem Wasser, tritt aber etwas färbende Materie an kochendes Wasser ab; rascher entfärbt es sich in kochendem Alkohol. Alkoholische Flüssigkeiten verändern die Farbe nicht, Säuren fällen das Corallinroth in gelben Flocken. Hiernach würde man, um ein mit Corallinroth gefärbtes Gewebe zu erkennen, einige losgelöste Fasern oder ein abgeschnittenes Stück einige Augenblicke der Wirkung einer kleinen Quantität 85° sieden-

den Alkohols aussetzen, wobei der letztere lebhaft roth gefärbt wird, während das Gewebe eine gelbe Aprikosenfarbe annimmt. In der rothgefärbten alkoholischen Lösung bedingt Zusatz von Ammoniak oder Kali causticum keine Entfärbung, worin ein Unterschied des Corallins vom Anilinroth gegeben ist (Journ. de Chim. méd. Avril. p. 169).

Gegenüber der Anschauung von Tardieu hat Landrin mit Babault, Bourguignon und seinem Bruder bei Versuchen über die giftige Wirkung des Corallins an Fröschen, Kaninchen, Hunden und Pferden das widersprechende Resultat erhalten, dass das Corallin auch bei hohen Dosen kein Gift ist, und meint deshalb, dass man in der Färberei dreist davon Gebrauch machen dürfe, wenn bei der Benutzung desselben eine Mischung mit andern toxischen Substanzen nicht stattfinde. Freilich hat Tardieu in der Académie de Médicine seine positiven Resultate gegenüber Landrin's negativen aufrecht erhalten und besonders betont, dass die Eruptionen an den Unterschenkeln durch das Tragen der mit Corallin gefärbten Strümpfe, wovon ein weitererer Fall ihm durch Nélaton bekannt geworden, keineswegs durch die Beimengung mineralischer Giftstoffe (Arsen, Mercur, Blei), da dieselben nicht anwesend seien, hervorgerufen würden. Indessen sind Landrin's Thierversuche so zahlreich, dass sie entschieden zu neueren Untersuchungeu herausfordern, die die Frage entscheiden, sie betreffen 7 Hunde, 2 Pferde, 1 Kaninchen und einige Frösche, bei denen überall das von Persoz erhaltene Corallin in alkoholischer Lösung angewendet wurde. In 40 Experimenten, wozu 15 Gr. Corallin verbraucht wurden, trat kein einziges Mal der Tod ein. Ein Hund erhielt innerlich $1^1/_2$ Gm. in zwei Tagen, ein anderer $11^1/_2$ Gm. in 14 Tagen, theils innerlich, theils subcutan, ein dritter 17 Gm. in drei Tagen in Pulverform, ein vierter 60 Gm. alkoholische Solution. Zwei Frösche wurden durch 25 Cgm. (in 5 Dosen) gepulvertes Corallin nicht behelligt, zwei andere, durch alkoholische Solution getödtet, starben unter den durch Alkohol für sich bedingten Symptomen. Ein Pferd, welches 24 Stunden nach der Einverleibung von 50 Gm. Corallin (in 120 Gm. Alkohol und 100 Gm. Wasser) getödtet wurde, zeigte ausser der Färbung der Lunge durch den Farbstoff keine Abnormitäten der Eingeweide, in einem zweiten, dass man erst 7 Tage nach Ingestion von 50 Gm. tödtete, fand sich auch in den Lungen keine Spur. Gleiches Resultat lieferten die Hunde. Landrin sowohl als seine drei Mitarbeiter liessen alkoholische Corallinlösung auf ihren Armen verdunsten, ohne dass dadurch Irritation oder Allgemeinleiden entstand und einer der Versucher färbte mit dem nämlichen Effecte seinen Fuss 10 Tage lang mit Corallin. Die Thiere, deren Zunge längere Zeit nach dem Eingeben noch Corallinfärbung zeigt, bekamen niemals Irritationsphänomen auf diesem Organ. Auch Chevreul hat mit dem Corallin keine toxischen Erfolge erzielen können. (Journ. de Pharm. et de Chimie. Août. 132). Endlich hat auch Guyot (Journ. de Chim. méd. Oct. p. 465) bei Katzen und Fröschen sich von der

Ungiftigkeit des Corallins, auch bei Einführung in Wunden, und der Unschädlichkeit von Seidenstrümpfen, die er selbst mit Corallinroth gefärbt hatte, am eigenen Körper, sowohl bei ruhigem Verhalten, als bei anstrengenden Märschen überzeugt. Wie diese Widersprüche zu vereinbaren sind, darüber fehlen vorläufig alle Anhaltspunkte. Giebt es etwa verschiedene Substanzen, die unter dem Namen Corallin in der Färberei gebraucht werden? oder sind die Versuchsthiere von Tardieu und Roussin aus andren Ursachen gestorben?

Schliesslich müssen wir noch einer Angabe von Vandevyvere in Brüssel (Journ. de Pharm. d'Anvers. Juin p. 261) gedenken, wonach Gesundheitsstörungen durch den Gebrauch von Syrupen, die mit Anilinderivaten (Fuchsin, Rubine impériale) gefärbt sind, vorgekommen sein sollen. In solchen Syrupen, welche als Himbeer- Johannisbeer- Gichtbeer-Syrupe im Handel vorkommen, die aber keine Spur von diesen Früchten enthalten und nichts sind, als Traubenzuckersyrupe, mit etwas Wein- oder Citronensäure versetzt und mit den unter dem Namen Fruchtessenzen bekannten zusammengesetzten Aethern aromatisirt, endlich mit den genannten Anilinfarben colorirt, kann in 200 Gm. 0,05 Gm. Fuchsin vorhanden sein, was in Anbetracht des oft nicht unbeträchtlichen Arsensäure-Gehalts dieses Farbstoffes nicht unbedenklich ist. Das Nähere über die Erkennung solcher Syrupe gehört in das Referat über Pharmacie.

b. Gifte und Arzneimittel des Pflanzenreiches.

1. Fungi.

Ueber die Giftigkeit verschiedener Pilze, die in den Handbüchern meist als verdächtig figuriren, während sie von Einzelnen als giftig bezeichnet werden, hat Bertillon (Journ. de Chim. méd. May. p. 211) Versuche angestellt. Dieselben beziehen sich auf *Amanita vaginata* und *rubescens*, sowie auf *Agaricus* (*Clitocybe*) *nebularis*. Wird der Saft der beiden genannten Amaniten filtrirt zu 4 Cc. unter die Haut von Nattern gespritzt, so sterben dieselben mehr oder weniger rasch, je nachdem die Injection näher oder entfernter vom Kopfe stattfindet; wird der Saft vorher gekocht und das Filtrat injicirt, so tritt keine Intoxication ein und auch das coagulirte Residuum bewirkt vom Magen aus keine Vergiftung. Diese Zersetzung des Giftes durch das Kochen zeigt sich auch an Kaninchen, bei denen 5—6 Cc. frischer ungekochter Saft tödtlich ist. Es scheint indessen längeres Kochen erforderlich zu sein, da nach blosser Ebulition des Saftes von Amanita vaginata derselbe den Tod eines Kaninchens bedingte; doch ist der betreffende Versuch zu wiederholen, ebenso wie Bertillon seine Experimente über die Einwirkung des Kochens auf den Saft von Ag. nebularis nicht beweiskräftig hält, während er die Giftigkeit des frischen

Saftes als dadurch erwiesen ansieht. Dass Erdschnecken sowohl den Fliegenpilz als die stark toxische Amanita phalloides ohne Schaden verzehren, ist bekannt, und von Bertillon aufs Neue beobachtet; interessant ist dagegen und neu, dass bei Injection von $^1/_2$—1 Cc. des Saftes dieser Pilze die Thiere rasch zu Grunde gehen. In den Schlussätzen seiner Arbeit hebt Bertillon die grosse Empfindlichkeit von kaltblütigen Wirbelthieren (Nattern, Kröten, Frösche) gegen subcutan injicirtes Pilzgift hervor.

Ueber den Fliegenpilz ist unsre Kenntniss von Schmiedeberg und Koppe in Dorpat (Lit. Vz. Nr. 40) erheblich gefördert, so dass wir jetzt mit Bestimmtheit das giftige Princip von Amanita muscaria und die physiologische Wirkung desselben kennen. Es handelt sich, wie dies früher schon Marquard und später Boudier angaben, um ein Alkaloid, dessen Anwesenheit wegen seiner grossen Löslichkeit in Wasser von den meisten früheren Untersuchern übersehen ist. Schmiedeberg und Koppe haben demselben den Namen *Muscarin* beigelegt, ähnlich wie Boudier das von Amanita bulbosa Bulbosin genannt hat. Um dasselbe zu gewinnen, wird der eingedickte Saft des Fliegenpilzes in wenig Wasser gelöst, so dass ein dünnflüssiger Syrup entsteht, den man mit dem doppelten oder dreifachen Volum Alkohol versetzt. Nach Abfiltriren und Auswaschen des entstandenen Niederschlages mit wässrigem Alkohol wird der klare, aber dunkelgefärbte alkoholische Auszug und die Waschflüssigkeit vereinigt, der Alkohol auf dem Wasserbade abdestillirt und der Rest desselben aus dem Rückstande durch Erwärmen in einer flachen Porcellanschale verjagt. die Masse dann in Wasser gelöst und mit Bleiessig und Ammoniak ausgefällt. Das Filtrat wird nun auf dem Wasserbade bei mässiger Temperatur zur Syrupsconsistenz abgedampft, die Masse nach dem Vermischen mit Glaspulver möglichst stark eingetrocknet, mit absolutem Alkohol extrahirt, filtrirt, und das Filtrat bei gelinder Wärme zur Trockne gebracht. Nach Wiederholung des Ausfällens mit Bleiessig und Ammoniak und Eintrocknung des zur Syrupsconsistenz eingedickten Filtrats zur Verjagung des Ammoniaks mit einem Ueberschuss von Bleioxydhydrat wurde mit absolutem Alkohol extrahirt, die filtrirte Lösung bis zu völliger Verjagung des Alkohols eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nach Abfiltriren des schwefelsauren Bleis wird die Flüssigkeit in einer verschlossenen Flasche so lange mit immer neuen Mengen von Aether geschüttelt, bis die Essigsäure möglichst vollständig aus der wässrigen Flüssigkeit entfernt ist, die nach Verdunsten des Aethers und nach Zusatz von Barytlösung bis zur schwachsauren Reaction und darauf folgendes Filtriren unmittelbar zur Isoliruug des Alkaloids benutzt werden kann, wenn man nicht das Eindampfen zur Trockne und Extrahiren mit Alkohol behufs Fortschaffen der Salze noch einmal nach sorgfältigem Neutralisiren mit Barytwasser wiederholen will. Die dunkelgelbe oder bräunliche syrupöse, wenig unorganische Salze enthaltende Masse wird nach Lösung in Wasser, Ansäurung

mit Schwefelsäure und Entfärbung mit Thierkohle mit einer Lösung von Kaliumquecksilberjodid, bei welcher darauf zu achten ist, dass diese durchaus keinen Ueberschuss von Jodkalium enthält, da diese die Fällung hindert, versetzt, wodurch in concentrirten Lösungen und bei Gegenwart von Verunreinigungen ein amorph körniger, in verdünnteren und gut gereinigten ein krystallinischer Niederschlag entsteht. Der Zusatz des Kaliumquecksilberjodids wird so lange fortgesetzt, als noch eine wahrnehmbare Fällung entsteht, dann wird etwas verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt, wobei noch weitere Fällung eintritt. Durch das Freiwerden von Jodkalium bei Bildung des Muscarin-Quecksilberjodid Niederschlags ist es bedingt, dass mit dem Reagens nicht alles in der Flüssigkeit enthaltene Muscarin gefällt wird. Filtrirt man die Flüssigkeit von dem gelben Niederschlage ab, versetzt mit Baryt bis zur schwach alkalischen Reaction, leitet Schwefelwasserstoff ein, fällt das Jod mit Bleiessig aus, entfernt das überschüssige Blei mit Schwefelsäure und engt die filtrirte Lösung ein: so giebt neuer Zusatz des Fällungsmittels von Neuem denselben Niederschlag, oft in nicht geringerer Menge als das erste Mal, und diese Operation bei der man von Zeit zu Zeit Sorge tragen muss, die Essigsäure aus dem Filtrat durch Schütteln mit Aether, in welchen Muscarin weder aus saurer noch aus alkalischer Lösung übergeht, zu entfernen, kann 3—4 mal erfolgreich vorgenommen werden. Kaliumwismuthjodid hat als Fällungsmittel vor dem Kaliumquecksilberjodid den Vorzug, dass ein geringer Ueberschuss von Jodkalium nicht schadet und das Extract nicht so sorgfältig gereinigt zu werden braucht; doch ist das Präcipitat nicht so rein wie das durch Kaliumquecksilberjodid erzeugte. Der betreffende Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und mit schwefelsäurehaltigem Wasser gut ausgewaschen, — nicht mit reinem Wasser, da er sich dabei wahrscheinlich in Folge beginnender Zersetzung dunkel färbt, und dann in Wasser vertheilt, hierauf etwa das Volum feuchtes Barythydrat zugesetzt und Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die Flüssigkeit stark danach riecht und das Schwefelquecksilber präcipitirt ist. (Die Zersetzung des Niederschlages erfolgt nur in alkalischer Lösung und nicht durch Baryt allein). Hierauf wird filtrirt und das Filtrat mit einem Ueberschusse von schwefelsaurem Silber und das Gemisch mit Schwefelsäure bis zur schwachsauren Reaction versetzt und filtrirt. Aus dem muscarinhaltigen Filtrate wird das schwefelsaure Silber durch Versetzen mit Barythydrat im Ueberschuss, Filtriren und Einleiten von Kohlensäure entfernt; dann wird die Flüssigkeit an einem warmen Orte verdunstet, der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst und filtrirt. Nach Verdunsten über Schwefelsäure bleibt ein gelblich oder bräunlich gefärbter, sehr hygroskopischer Syrup, der bei nicht zu raschem Eintrocknen über Schwefelsäure sich in eine, an der Luft augenblicklich zerfliessende, Krystallmasse verwandelt zurück; das Zerflossene reagirt stark alkalisch und entwickelt, auf Säurezusatz Kohlensäure. Bei längerem Stehen über Schwefelsäure und besonders beim Versuche, in höherer Temperatur

zu trocknen, findet Bräunung statt. Wird die ursprüngliche Lösung (statt mit Kohlensäure zur Befreiung von Baryt behandelt zu werden) sorgfältig mit Schwefelsäure neutralisirt, von schwefelsaurem Baryt abfiltrirt und an einem warmen Orte sorgfältig abgedampft, der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst, so bleibt nach Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure eine sehr bald krystallinisch werdende syrupöse Masse oder eine an der Luft zerfliessende Krystallmasse, die, wenn sie etwas gefärbt ist, in Wasser gelöst und mit gereinigter Thierkohle entfärbt wird, bei stärkerer Bräunung mit Kaliumquecksilberjodid gefällt werden muss. Diese umständliche Methode konnte durch keine einfachre ersetzt werden, obschon sie nur geringe Ausbeute liefert (0,7—0,8 Gm. Muscarin aus mehr als 2 Pfund consistenten Extracts); auch ist Phosphormolybdänsäure, welche das Alkaloid nur aus sehr reinen Lösungen fällt, und Tannin, weil die Fällung nur sehr unvollkommen ist, nicht brauchbar.

Vielleicht ist die Ausbeute stärker, wenn man, statt ein Extract aus frischem Pilzsaft zu bereiten, die Pilze bei mässiger Wärme trocknet, pulvert, mit starkem Alkohol wiederholt extrahirt, die alkoholischen Auszüge verdampft, das Residuum in Wasser löst, und durch Filtriren das Fett entfernt, wobei man nach Behandeln mit Bleiessig und Ammoniak und Entfernung des Bleiüberschusses mit Schwefelsäure eine zur Ausfällung mit Kaliumquecksilberjodid geeignete Flüssigkeit erhält. Aus 30 Gm. gepulverter, dreissigjähriger Schwämme wurden auf diese Weise 0,006 reines trocknes schwefelsaures Muscarin gewonnen.

Ueber die Eigenschaften des Muscarins und seiner Salze dürfte Folgendes mitzutheilen sein: Das Muscarin bildet an der Luft eine geruch- und geschmacklose, stark alkalisch reagirende, farblose, syrupöse Masse, die in Aether nicht, in Chloroform sehr wenig, in Wasser und absolutem Alkohol dagegen leicht löslich ist und beim Stehen über Schwefelsäure allmälig krystallisirt, jedoch an der Luft wieder zerfliesst. Die trockne krystallinische Masse wird beim Erhitzen flüssig, bräunt sich bei 80°, wird über 100° fest, schmilzt bei stärkerem Erwärmen ebenfalls unter Entwicklung eines tabaksähnlichen Geruches und verbrennt, ohne zu sublimiren. Kochen mit verdünnter Kalilösung oder Schwefelsäure verändert das Muscarin nicht. Mit feuchtem Kalihydrat erhitzt, entwickelt sich anfangs schwacher Geruch nach verbranntem Leim, bei weiterem Erhitzen ein eigenthümlich fischähnlicher Geruch, schliesslich entwickelt sich reichlich Ammoniak. Es ist eine sehr starke Base, fällt Kupfer- und Eisenoxyd aus ihren Lösungen, bildet mit Kohlensäure eine Verbindung, die selbst beim Eindampfen in mässiger Wärme nur theilweise zersetzt wird, und mit Schwefelsäure ein krystallinisches, leicht zerfliessliches, in absolutem Alkohol in jedem Verhältnisse lösliches Salz, das beim Erhitzen gegen 100° sich leicht, bei 130° mehr bräunt, bei 150—160° einen brenzlichen Geruch entwickelt, weiter erhitzt, unter Schwärzung und tabaksähnlichem Geruche schmilzt. Conc. Schwefelsäure für sich

oder gemischt mit etwas Salpetersäure oder mit Manganhyperoxyd geben damit keine Farbenveränderung, ebensowenig Chlorwasser, Bromwasser giebt einen gelben Niederschlag, der bald wieder verschwindet, worauf die Flüssigkeit sich gelb färbt und nach einiger Zeit völlig farblos wird. In Mischung von Kaliumbichromat mit Schwefelsäure wird die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt, ebenso zersetzt Muscarinsulfatlösung übermangansaures Kali. In Wasser ganz unlösliche Salze scheint Muscarin nicht zu bilden; Tannin fällt die schwefelsaure Lösung nicht, und der in conc. Lösungen der Base gebildete Niederschlag löst sich leicht in grösseren Mengen Wasser oder Alkohol. Pikrinsäure, Platinchlorid, Kaliumplatin- und Kaliumeisencyanür fällen nicht. Der durch Kaliumquecksilberjodid in conc. sauren Lösungen gebildete Niederschlag ist in amorphem Zustande leicht löslich in Alkohol und Aether; die in verdünnten Lösungen entstehenden octaëdrischen, prächtig irisirenden Krystalle sind in Aether sehr schwer, leichter in Alkohol, sehr leicht in Jodkaliumsolution löslich. Quecksilberchlorid scheidet aus mässig conc. Lösungen bei längerem Stehen ziemlich grosse glänzende Krystalle aus, Goldchlorid giebt einen feinkörnigen, nicht deutlich krystallinischen Niederschlag, ebenso Phosphorwolframsäure, während Phosphormolybdänsäure einen flockigen, auch beim Stehen nicht krystallinisch werdenden Niederschlag hervorbringt.

Nach den sehr umsichtig angestellten Versuchen Schmiedeberg's und Koppe's über die physiologische Wirkung des Muscarins erscheint dasselbe als eines der stärksten Gifte und hat seine Wirkung besonderes Interesse dadurch, dass sie dem des Eserins am nächsten steht und sich der des Atropins gegenüber antagonistisch verhält. 8—12 Mgm. tödten Katzen in 10—15 Min. bei subcutaner Injection, 3—4 Mgm. erst in 2—3, selbst in 8—12 Stunden. Die Vergiftungserscheinungen, welche sich wenige Minuten nach der Injection entwickeln, sind zuerst Kau- und Leckbewegungen, dann profuser Speichelfluss, Kollern im Leibe, Würgen, Erbrechen, Entleerung anfangs fester, später flüssiger Fäcalmassen unter heftigem Drängen, verstärkte Thränensecretion, Verengung der Pupille, bis zum vollständigen Verschwinden derselben, Sinken der Pulsfrequenz auf ein bestimmtes Minimum, später vermehrte Respirationsfrequenz, Dyspnoe, Hinfälligkeit, Empfindlichkeit bei Berührung, wankender Gang, schliesslich nach Verschwinden der Durchfälle und des Erbrechens, wieder Abnahme der Athemfrequenz, leichte Convulsionen und Tod durch Stillstand der Respiration. Hunde vertragen mehr, nach 1—5 Mgm. bekommen Thiere von 8—9 Kilogr. keine Herabsetzung, sondern eine Steigerung der Pulsfrequenz, auch keine Pupillenverengung und genesen; erst grosse Gaben machen den Puls bei kleinen Thieren sinkend und zwar später als die Myosis und die Steigerung der Respirationsfrequenz eintritt. Auch bei Kaninchen wirken 5—10 Mgm. wenig auf das Allgemeinbefinden. Das Herz wird bei Katzen afficirt, Myosis ist nicht constant. Bei Fröschen beschränkt sich die Wirkung auf das Herz, dessen Bewegung bei Injection von 1/2 Mgm. fast un-

mittelbar, bei kleineren Gaben selbst auf $^1/_{40}$ Mgm. später, sistirt werden, und zwar in der Diastole, wobei jedoch die Reizbarkeit durch mechanische oder elektrische Reize noch Stunden lang erhalten bleibt. Bei Menschen rufen 3—5 Mgm. regelmässig in 3—5 Minuten eine Steigerung der Pulsfrequenz hervor, erst 5 Mgm. Myosis und träges Reagiren der Pupille, ausserdem Störungen der Accomodation profusen Speichelfluss, beträchtlichen Blutandrang zum Kopfe, Röthung des Gesichtes, Schweiss, zuerst an der Stirn, dann allgemein, Schwindelgefühl, geringe Beklemmung und Beängstigung, Kneifen und Kollern im Leibe, und Schwere im Kopfe.

Es schliesst sich an die Versuche ein Capitel über die Verhältnisse der Wirkung des Muscarins zu der Pilzvergiftung, worin der Verfasser den Nachweis zu liefern bestrebt ist, dass sämmtliche Pilzvergiftungen recht gut durch einen Stoff und zwar durch das Muscarin hervorgerufen werden könnten. Dieser Theil des von Schmiedeberg und Koppe herausgegebenen Buches scheint uns minder begründet, weil es doch zweifelhaft bleibt, dass das Muscarin im Stande sei, die bekannten Delirien u. s. w. hervorzubringen, die bei Fliegenpilzvergiftungen — und zwar keineswegs allein in älteren Fällen, wie der Verfasser meint, — oder bei den Kamtschadalen so häufig zur Beobachtung gelangten.

Interessanter als die auf nicht ganz genügendes Material gegründeten Deductionen über die Identität aller Pilzgifte und Pilzvergiftungen erscheint die durch exacte Versuche eruirte antagonistische Wirkung des Atropins, das nicht allein die Wirkung auf Herz und Respiration, sondern auch den Ptyalismus, die Darmsymptome, die Myosis beseitigt, wenn es nachträglich in kleinen Mengen injicirt wird und allen Vergiftungssymptomen vorbeugt, wenn dies vorher geschieht. Es dürfte deshalb, wenn die Fliegenpilzvergiftung wirklich allein durch Muscarin bedingt ist, diese Substanz der Anwendung sich verlohnen, zumal weil Jodkalium und Tannin wegen ihres oben angegebenen Verhaltens gegen Muscarinlösungen nicht als chemische Antidote brauchbar sind.

2. Colchicaceae.

Colchicin. — Ueber die physiologische Wirkung des Colchicins hat Jolyet (Gaz. méd. de Paris. Aug. 11. 1869) in neuerer Zeit Versuche an Fröschen angestellt, die noch von grösserem Interesse sein würden, wenn sie mit einem zuverlässigen, reinen Präparate ausgeführt wären. Dieses ist aber nicht der Fall, da sich Jolyet, trotzdem er selbst erwähnt, dass drei verschiedene Sorten Colchicin im Handel vorkommen, einer billigen Handelswaare von Fontaine in Paris bediente. Dieses Präparat rief in der Dosis von $^1/_2$—1 Decigrm. in wässriger Lösung (1 : 4) bei Fröschen, denen es subcutan applicirt wurde, innerhalb 8—15 Min. nach Art des Strychnins allgemeinen, von öfters wiederkehrenden fibrillären Zuckungen gefolgten, sich in Intervallen von $^1/_2$ Stunde wiederholenden Tetanus hervor, der mit abnorm gesteigerter Reflexerregbarkeit verbun-

den war, und zu einer Periode der Erschlaffung und veränderter Receptivität für äussere Reize überleitete, wo dann die während der Intervalle der tetanischen Anfälle regulär fortbestehende Respiration sistirt und die Lymphherzen in unregelmässige Action versetzt wurden, während der Herzschlag oft noch 15 Stunden lang fortdauerte. Der Tetanus ist nach Jolyet ein durch Reizung des Rückenmarkes bedingter und beruhet nicht auf einer Reizung der Muskeln selbst, da er bei Compression der Bauchaorta, dagegen nicht nach Zerschneidung der Ischiadici in den hintern Extremitäten eintritt. Ein herabsetzender Einfluss auf die Muskelcontractilität ist nach Jolyet dem Colchicin eigenthümlich, entwickelt sich aber viel langsamer als die Reizung des Rückenmarkes und zeigt sich besonders in den direct mit Colchicin in Contact gebrachten Muskeln. Diese Resultate stehen in directem Widerspruche mit den früheren Versuchen von Albers, der zwar auch die Fortdauer des Herzschlages nach dem Sistiren der Respiration, dagegen niemals Krämpfe nach subcutaner Application von Colchicin bei Fröschen auftreten sah. Wenn Schroff bei Säugethieren ausnahmsweise und zwar da, wo gastrische Erscheinungen ausblieben, Krämpfe auftreten sah, und wenn man auch bei Menschen eine krampfhafte oder spinale Form der Colchicumvergiftung neben der gewöhnlichen gastrischen Form beobachtet hat, so deutet dies Alles darauf hin, dass das Colchicin des Handels wahrscheinlich ein Gemenge zweier, in ihrer Wirkung differenter Stoffe darstellt, in welchen der eine oder der andere Bestandtheil vorwaltet und dass diese beiden Bestandtheile auch in den Knollen der Herbstzeitlose existiren, wo im Allgemeinen das drastische Princip vorwaltet.

Nervöse Symptome, in Verbindung mit gastrischen finden wir auch in einem interessanten Falle von Vergiftung mit Colchicin, welcher in dem Berichte der Krankenanstalt Rudolphstiftung für 1867 p. 227 von Dr. Koller beschrieben wird und der nicht allein als der erste Fall von Intoxication dieser Art unsere Aufmerksamkeit in Anspruch nimmt, sondern auch dadurch Bedeutung hat, dass er die Casper'sche Annahme, es seien 25—30 Grm. Colchicin als tödtliche Dosis anzusehen, widerlegte. Ein 20jährige Köchin, wegen venerischer Geschwüre in Behandlung, trank eine für andere mit Rheumat. articul. acut. behaftete Kranke bestimmte Lösung von Colchicin, in der etwa 3/4 Gran des Alkaloids enthalten sein mochten, aus, angeblich in der Absicht, dadurch eine Entleerung zu bewirken, da sie seit mehreren Tagen an Stuhlverstopfung litt. Nach 4 Std. traten Schmerzen in der Magengegend und bald darauf Erbrechen grünlich gefärbter Flüssigkeit ein. Trotz verordneter Aq. Lauroc. mit Morphin und Eispillen, wiederholte sich das Erbrechen grünlich gefärbter Flüssigkeit in den nächsten 12 Std. noch einige Male, und die Schmerzen in der Magengegend, welche die Pat. als von der Magengrube aus gegen das Brustbein hinziehend angab, nahmen am folgenden Tage zu, dabei waren die Pupillen stark erweitert, die Zunge feucht, etwas belegt, Puls klein,

100, Respiration beschleunigt. Der jetzt nach Erkenntniss der Krankheitsursache gereichte Kaffee stillte das Erbrechen in der zweiten Nacht, in der nach zwei flüssigen Stühlen die Kranke sich etwas erleichtert fühlte; nichtsdestoweniger bestand am folgenden Tage und ebenso am vierten leichte Somnolenz bei einem Pulse von 96 Schlägen, höchst erweiterten Pupillen und bisweilen auftretendem convulsivischen Zucken der rechten Hand, auch traten am 4. Tage drei flüssige Stühle ein, die den Gebrauch von Opium erforderten. Von da ab bestand noch mehrere Tage ein apathischer, somnolenter Zustand und in höchst auffallender Weise neben reissenden Schmerzen im Gesicht auffallende Empfindlichkeit im Epigastrium, auch stellte sich zweimal Erbrechen blutiger Flüssigkeit ein, welche Symptome auf Eispillen und äusserliche Application von kalten Umschlägen schwanden, worauf denn auch vom 10. Tage an das Allgemeinbefinden sich besserte und die übrigen krankhaften Erscheinungen schwanden.

3. Cupuliferae.

Pyrogallussäure als Gift. — Personne (Comptes rendus. LXIX. 14) fand die Pyrogallussäure in Gaben von 2—4 Grm. in Verdünnung intern dargereicht bei Hunden in 40—60 Stunden tödtlich. Die Erscheinnngen treten schon in 15 Minuten als Erbrechen brauner Massen, Niedergeschlagenheit, Tremor, Eingezogensein des Unterleibes, auf; in 1 Stunde sinkt die Temperatur rasch, die Thiere winseln, lassen braunen Urin, werden insensibel und nach 2—3 Stunden erfolgt Prostration mit starker Dyspnoe, die bis zum Tode dauert. Nach dem Tode findet sich Leber und Herz hochgradig verfettet. Personne will auf die Analogie in den Erscheinungen der Phosphorvergiftung einen Anhaltspunkt für die Theorie finden, dass der Phosphor sowohl als die Pyrogallussäure auf gleiche Weise toxisch und deleter wirken, nämlich indem sie vermöge ihrer Neigung, Sauerstoff mit Begierde anzuziehen, Asphyxie hervorrufen.

4. Coniferae.

Tödtliche Vergiftung durch Terpenthinöl. — Als Unicum mag ein von Phillip Miall (Lancet. March 18. p. 360) mitgetheilter Fall von tödtlich verlaufener Terpenthinölvergiftung Erwähnung finden. Bei einem 14 Monate alten Knaben, der aus einem Medicinglase etwa 1/2 Unze Oleum Terebinthinae geschluckt hatte, scheinen sich nach Verlauf von weniger als 1 Stunde Bewusstlosigkeit, Kälte und leichte Krämpfe eingestellt zu haben, wonach sich ein comatöser Zustand mit Contraction der Pupille, langsamem und unregelmässigem Athmen (3 Athemzüge in der Minute), beschleunigten und schwachem Pulse und geschwächter Herzaction entwickelte. Sowohl der Geruch des Erbrochenen als des Athems rechtfertigte die Diagnose auf Vergiftung mit Terpenthinöl. Der comatöse Zu-

stand hielt 12 Stunden ununterbrochen an, dann erholte sich das Kind auf einige Minuten, schluckte etwas Milch, versank aber bald wieder in Coma und starb 15 Stunden nach der Vergiftung.

Vergiftung durch Oleum Succini rectificatum. — J. Hirschberg in Berlin berichtet in der Berl. kl. Wchschr. 35 einen Fall von Vergiftung durch das genannte Oel, welches bisher Intoxicationen nicht veranlasst hat. Bei einer Erwachsenen, die gegen Unterleibsbeschwerden 4 Gm. rectificirtes Bernsteinöl nahm, stellten sich intensive Magen- und Kopfschmerzen, Angstgefühl, Brechneigung und Beschleunigung des Pulses ein; nach Darreichung eines Brechmittels verloren sich die Erscheinungen im Laufe einiger Stunden.

5. Laurineae.

Laurus Camphora. — In Grenoble erhielt nach der Lancette Jan. 9 ein dreijähriges Kind ein aus 5 Grm. Kampfer und Eidotter bestehendes Clystier und verfiel danach in einen Vergiftungszustand, der sich durch Convulsionen, Lividität des Gesichts, Stupor und Anurie characterisirte, aber durch starke Dosen Kaffee beseitigt wurde (Journ. de Pharm. Chim. Juillet. 64).

6. Euphorbiaceae.

Croton Tiglium. — Mauvezin (Journ. Chim. méd. Sept. 424) beschreibt einen Fall von Crotonölvergiftung, wo ein 6jähriges Mädchen aus Versehen Morgens in einer Tasse Milchkaffee drei Grm. Crotonöl nahm, wonach bald heftige Schmerzen im Epigastrium und höchst reichliches, 3/4 Stunde anhaltendes Erbrechen, dann 4stündiger Schlaf und Genesung, *aber keine einzige flüssige Stuhlentleeruug* erfolgte, obschon das Crotonöl an seiner Wirkung auf die Haut als activ erkannt wurde, wie denn auch am 2. Tage die characteristischen Crotonölpusteln wahrscheinlich in Folge von Berührung mit den Händen am rechten obern Augenlide und an den beiden Hinterbacken bei der Kranken erschienen.

Ricinus communis. L. — Houzé de l'Aulnoit (Arch. gén. de Méd. Mars. p. 284) berichtet über eine tödtlich verlaufene Vergiftung durch *Sem. Ricini*, von welchen eine Frau etwa 5—6 Grm., in einem Mörser zerquetscht, in Milch zu sich nahm, wodurch alsbald heftiges Erbrechen und blutige Stühle auftraten, die bis zum 5. Tage, wo der Tod erfolgte, fast unaufhörlich repetirten. Die Obduction ergab: Eingesunkensein der Augen in die Orbitae, wie bei Cholera, Blässe von Lippen, Zunge, Mund- und Schlundschleimhaut, schwarzes, dunkelweinhefefarbiges Aussehen des Dünndarms in der Ausdehnung von 70 Cm., wo die Häute erweicht und brüchig waren und wo die Schleimhaut, fast schwarz und ekchymosirt, hie und da linsengrosse Blutbläschen zeigte, schwarze bluthaltige Flüssigkeit in Dünn- und Dickdarm, bis in die untersten Partien hinab, Gas und graubraunes Liquidum im Magen, dessen

Schleimhaut dick, gelb, nicht abziehbar, nur einige Gefässramificationen an der grossen Curvatur zeigte, starke Anfüllung der Gallenblase mit schwarzer Galle, schwarze Blutcoagula in beiden Herzhöhlen, Congestion der Lungen, besonders hinten, Hyperämie des sonst normalen Gehirns, der Leber und der Milz. 3,5 Grm. derselben Ricinussamen, der Samenhaut beraubt, tödteten einen Hund nach Erbrechen und Durchfällen in 30 Stunden. Die Samen waren von einer Hebamme, die zugleich mit Kräutern handelte, als Laxans gekauft, und zwar hatte dieselbe als purgirende Dosis 30—50 Grm. abgegeben, obschon bereits in einem früheren Falle, wo ein Mann aus derselben Quelle das nämliche Mittel erhalten hatte, sehr bedenkliche Symptome eingetreten waren.

Ein zweiter Fall von Ricinussamenvergiftung wird vom Journ. de Chim. méd. Mars p. 119 aus Montredon (Tarn) mitgetheilt, wo eine Dame auf den Rath einer Frau gegen Migraine und allgemeines Unwohlsein selbstgepflückte Semina Ricini in einer Infusion zu sich nahm und danach in Folge heftigen Purgirens zu Grunde ging; die Dosis und die Details der Erkrankung sind leider nicht angegeben. Mehrere Fälle von Vergiftung mit Ricinus-Samen werden von Pécholier (Montpellier médical. Dec. p. 514) mitgetheilt. In dem einen ass eine 36jährige Frau 3 Samen von einem in einem benachbarten Hofe gewachsenen Exemplare von Ricinus communis, um sich zu purgiren, die ihr kein Gefühl von Brennen im Halse, aber nach 2 Stunden Uebelkeit und Brecherlichkeiten, nach 4 Stunden Erbrechen, anfangs von schlecht verdauten Alimenten, später von schleimigen und blutigen Massen, sich 7—8 mal wiederholte, Angst, Koliken verursachte. Pécholier fand sie an heftigen Schmerzen in der Herzgrube und Nabelgegend leidend, mühsam sich erbrechend, mit rother Zunge, intensivem Durste, ohne Stuhlgang und Urin, mit Angst, Kopfweh, heisser Haut und kleinem und frequentem Pulse. Trotz der Darreichung mucilaginöser Getränke, Opium u. s. w. dauerten Erbrechen und Magenschmerzen bis 13 Stunden in gleicher Höhe fort, nahmen dann aber, wie das Fieber, ab und machten einem Zustande von allgemeinem Unwohlsein, Appetitlosigkeit, Kopfweh, Platz, welche bis zum Abend des zweiten Tages anhielten. Bei der 20jährigen Cousine der Vergifteten wirkte die nämliche Menge Samen von demselben Exemplare viel minder giftig, da die Erscheinungen nicht mit derselben Heftigkeit auftraten und nach einigen Stunden wieder schwanden. Ein dritte Person will nur Purgiren nach derselben Gabe bekommen haben. — In einem vierten Falle nahm eine Frau von guter Constitution 4 trockne Samen, die sie von einer Nachbarin erhielt, wegen einer Indigestion, wodurch 1/4 Stunde Abends nach dem Essen heftiges Erbrechen, anfangs von Nahrungsmitteln, dann von Schleim, und später am Morgen heftige Leibschmerzen und reichliche flüssige Entleerungen erfolgten. Hierdurch nicht gewitzigt, nahm sie eine Woche später 8 Samen und bekam danach schon 1/4 Stunde später wiederholtes Erbrechen, später wässrige, weisse Stühle, Wadenkrämpfe, kalte Schweisse, Anurie, Stimmlosigkeit; die Erscheinungen

hielten mehrere Tage an, die Anurie und das Erbrechen cessirten am 3. Tage, doch bestand Adynamie und Magen- und Leibschmerz noch über eine Woche lang. In einem mitgetheilten Falle von Gaude (vgl. Journ. de Pharm. XI. 154 bewirkten 5–6 Samen nach 2 St. häufig wiederholtes Erbrechen, später Durchfall, Koliken, Collaps und wie es scheint auch Gelbsucht, wenn diese nicht zufällig war.

7. Scrophularineae.

Nachweis des Digitalins. — A. Brandt und Dragendorff (Lit. Verz. Nr. 43) haben sich mit Untersuchungen über den Nachweis des Digitalins in gerichtlich-chemischen Fällen beschäftigt. Bekanntlich besteht das Digitalin des Handels nach den Untersuchungen Nativelle's (man vergl. Jahresber. 1867 p. 295, sowie den ersten Theil des diesj. Berichts) im Ganzen aus drei Substanzen, dem krystallinischen *Digitalin,* dem amorphen *Digitalein* und einem dritten krystallinischen, aber geschmacklosen und gänzlich unwirksamen Körper, den Nativelle vorläufig als „*substance crystallisée inerte*" bezeichnet. Die beiden erstgenannten wirksamen Bestandtheile verhalten sich den characteristischen chemischen Reagentien gegenüber ziemlich gleich und auch in ihrer Wirkung auf das Herz scheinen sie nur graduelle Verschiedenheiten darzubieten. Wenn es daher für den Nachweis einer Digitalis-Vergiftung genügend erscheinen könnte, das Gemenge beider zu isoliren, so haben die Verfasser sich demnach bemüht, sie getrennt aus den Untersuchungsobjecten abzuscheiden.

Die Extraction der auf diese Digitalisbestandtheile zu prüfenden thierischen Organe und Flüssigkeiten kann zwar nach den Verfassern ohne erkennbaren Nachtheil auch in der gewöhnlichen von Dragendorff vorgeschlagenen Weise durch Digestion mit schwefelsäurehaltigem Wasser bewirkt werden. Sie ziehen es indess vor, um eine grössere Garantie zu bieten, dass dadurch keine Zersetzung dieser Pflanzenstoffe herbeigeführt wird, die nöthigenfalls zerkleinerten oder durch vorsichtiges Eindampfen concentrirten organischen Massen mit soviel Eisessig zu versetzen, dass das Gemenge mindestens 50% Säure enthält, nach einiger Zeit mit Wasser zum dünnen Brei zu verflüssigen und nun 23 Stunden bei 40—50° C. zu digeriren. Hierauf fügen sie das dreifache Volumen Weingeist hinzu, um die Albuminate und schleimartigen Substanzen zu präcipitiren und digeriren nochmals 24 Stunden bei der gleichen Temperatur. Die Mischung wird dann filtrirt, das Filtrat durch Destillation vom Weingeist befreit, die rückständige wässerige Flüssigkeit nach dem Erkalten nochmals filtrirt und nun zwei mal mit ihrem halben Volumen reinen Benzols bei etwa 50° C. ausgeschüttelt. Das Benzol nimmt, namentlich wenn man es vor dem Abheben völlig erkalten lässt, nur das Digitalin und die substance crystallisée inerte auf und gar nichts vom Digitalein. Um auch dieses zu erhalten, wurde die vom Benzol getrennte saure wässerige Flüssigkeit bei 35° einmal mit 1/4 Vol. Chloroform ausgeschüttelt. So-

wohl die vereinigten Benzolauszüge, als der Chloroformauszug wurden mit Wasser gewaschen und wegen ihrer trüben Beschaffenheit filtrirt, was bei letzterem durch Zusatz von etwas starkem Weingeist erleichtert werden konnte. Die Verdunstungsrückstände beider Auszüge dienten nun zur Anstellung der Identitätsreactionen. Nur in seltenen Fällen war es nöthig, sie noch weiter zu reinigen, was durch Auflösen in essigsäurehaltigem Wasser und nochmaliges Ausschütteln mit den betreffenden Flüssigkeiten geschah.

Zur Constatirung der Digitalisstoffe dienten physiologische Versuche an Fröschen und vor Allem die chemische Prüfung, der die Verfasser grossen Werth beilegen. Von den verschiedenen chemischen Reactionen bewährte sich ihnen die Schwefelsäure-Bromprobe von Grandeau als die zuverlässigste und empfindlichste. Dragendorff hat dieselbe dahin modificirt, dass er das mit Schwefelsäure angefeuchtete Digitalein mit einem Tröpfchen einer Mischung von 1 Th. Kalihydrat, 3 Th. Wasser und soviel Brom, dass dadurch eine schwachgelbliche Färbung hervorgebracht wird, versetzt. Es entstehen dann schön violett-rothe Streifen, die ihre Färbung geraume Zeit behalten. Auf Zusatz von Wasser geht die violettrothe in eine schmutzig-grüne Färbung über. Das Digitalin giebt die Reaction weniger schön als das Digitalein, indem die Färbung bei ersterem mehr blut- oder braunroth, bei letzterem dagegen prachtvoll violett- oder auch wohl rein purpurroth ausfällt.

Unter den Resultaten, welche die Versuche der Verfasser an Thieren herausstellten, ist vor Allem dasjenige hervorzuheben, dass die Möglichkeit, das käufliche Digitalin in organischen Gemengen, Körpertheilen u. s. w. auf chemischem Wege zu constatiren, das bekanntlich von Tardieu, Devergie u. A. geläugnet wird, dadurch ausser Zweifel gesetzt ist. Die Verfasser vermochten die wirksamen Digitalisbestandtheile in einem solchem Grade der Reinheit aus den animalischen Materien zu isoliren, dass damit nicht nur die physiologische Probe in viel zuverlässigerer Weise als bisher ausgeführt werden konnte, sondern auch Grandeau's Reaction auf das Unzweideutigste erhalten wurde. Sie fanden dann ferner, dass die Digitalisgifte, namentlich wenn sie im festen Zustande verabreicht wurden, nur langsam resorbirt werden. Sie konnten 4½ Stunden nach Application von gelöstem käuflichen Digitalin mit Sicherheit im Magen nachgewiesen werden. Die Resorption erfolgt schon von der Magenschleimhaut aus, wenigstens konnte im weiteren Verlauf des Darmtractus die Anwesenheit des Giftes nicht constatirt werden. Das Gift scheint nicht unverändert in den Kreislauf überzugehen, denn der Nachweis in den zweiten Wegen und im Harn gelang nur ausnahmsweise und nicht mit der gehörigen Sicherheit für das Digitalein. Bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen bilden demnach der Magen und das Erbrochene die einzig brauchbaren Versuchsobjecte, aber in diesen darf mit einiger Sicherheit die Auffindung des Giftes erwartet werden, selbst wenn zwischen der Einführung des Giftes und dem Eintritt des Todes eine verhältnissmässig lange Zeit verstrichen sein

sollte. Bei nicht letal verlaufenen Vergiftungen ist man auf die Untersuchung der durch Erbrechen oder durch die Magenpumpe zu Tage geförderten Magencontenta beschränkt. — Den zersetzenden Einflüssen faulender Substanzen ausserhalb des Körpers scheint nicht das Digitalin, wohl aber das Digitalein mehr widerstehen zu können als der vitalen Einwirkung des thierischen Organismus.

Die Untersuchung länger aufbewahrter Digitalispräparate (Extract, Tinctur) ergab, dass die wirksamen Stoffe darin unverändert erhalten waren. Aus einer vergleichenden Prüfung endlich von Deutschem und Französischem Digitalin ging hervor, dass das aus ersterem durch Benzol ausziehbare Digitalin stets amorph, das aus Französischem dagegen krystallinisch war. Im Französischen betrug der im Benzol lösliche krystallinische Antheil 22%, der unlösliche (das Digitalein) 77%.

8. Solaneae.

Atropa Belladonna. — Zur *Casuistik der Vergiftung mit Belladonnapräparaten* und *Atropin* liefert das Jahr 1869 ein reiches Contingent. Von Interesse ist ein Fall, den C. Taylor (Brit. med. Journ. Nov. 20) mittheilt, durch den rapiden letalen Verlauf. Ein 16jähriger junger Mann verschluckte nämlich etwa 1 Drachme Belladonnaextract, welches zur äusseren Application aufs Auge bestimmt war, kurz nach der Abendmahlzeit, und starb 3¾ Stunden hernach, nachdem sich Vergiftungserscheinungen 1¼ Stunden nach dem Verschlucken eingestellt hatten. Ein zweiter Todesfall liegt in einer Mittheilung von Gross (Amer. med. Journ. Oct. p. 401) vor. Eine Dame in Philadelphia erhielt aus der Apotheke statt Assa foetida-Pillen solche, welche 3 Gran Atropin enthielten (!!); in diesem Falle war ein Stadium von Delirien und Excitation nur 10 Minuten vorhanden, dann trat ein comatöser Zustand ein, der *durch subcutane Injection von Morphin noch verschlimmert wurde* und in 15 Stunden den Tod zur Folge hatte. In diesem Falle wurde durch Einträufeln des Urins der Patientin in das Auge einer Katze in diesem und in derselben Weise auch in der Cerebrospinalflüssigkeit der Verstorbenen das Atropin nachgewiesen. Ueber einen dritten Todesfall vgl. unter *Solanum Dulcamara.*

Die übrigen Fälle haben einen günstigen Ausgang gehabt. Dahin gehört der von 2 Schwestern, welche eine Infusion von Belladonnablättern, die ihnen irrthümlich von einem Kräuterhändler statt Nesseln verabreicht waren, tranken, wonach die eine schwer, die andere leicht erkrankte (Journ. de Chim. méd. Mai. p. 210). Ein Aufguss von Belladonnablättern, und zwar von 1 Unze, diente auch in einem Falle von Sinio (Bull. gén. Fevr. 15) zum Selbstmordversuche; hier war die Excitation so gross, dass circa 1½ Drachmen Opiumtinctur in 26 Stunden keinen Schlaf hervorbrachten. Siegmund (Virch. Arch. XLIX. 1. p. 188) berichtet einen Fall von Atropinvergiftung, wo ein Berliner Arzt statt Morphins etwa 0,03 Grm. Atropinsulfat aus Versehen in Lösung nahm und

danach in bekannter Weise (Steigerung des Bewegungstriebes und Pulsbeschleunigung traten nicht bedeutend ein) erkrankte; Liebreich fand den alkoholischen Auszug des 15—26 Stunden nach der Intoxication gelassenen Urins auf Katzenaugen mydriatisch wirkend. In einem Falle von Parsons (Brit. med. Journ. Dcb. 25. p. 675), wo die Stärke der irrthümlich genommenen Atropinsolution nicht angegeben ist, ist bemerkenswerth, dass der Vergiftete in Folge der Gemüthsbewegung sofort graue Haare bekam!

Sehr beachtenswerth sind Fälle, wo die *Anwendung des Atropins auf die Augenbindehaut zu Vergiftung führte.* Richet (Gaz. des Hôp. 79. p. 285) lenkt die Aufmerksamkeit hierauf. Bei einen in vorgerücktem Lebensalter stehenden Manne, der nach einer Cataract-Operation täglich 1 Tropfen Atropinlösung (1:100) zweimal ins Auge geträufelt erhielt, stellten sich nach 8 Tagen Delirien ein, die besonders stark kurze Zeit nach dem jedesmaligen Einträufeln hervortraten und welche erst verschwanden, nachdem die Instillationen ausgesetzt waren. Einen ganz ähnlichen Fall beschreibt Jos. Laurenzo aus Bahia in Gaz. des Hôp. 123. Richet glaubt, dass besonders ältere Personen für die Atropinwirkung empfänglich sind, da er in einem Falle bei einem Greise schon nach 4 Esslöffel Belladonna-Syrup Intoxicationserscheinungen auftreten sah.

Antagonismus von Opium und Belladonna. — Wenn die antagonistische Wirksamkeit dieser Substanzen in der letzten Zeit wiederum viel hervorgehoben ist, so beobachtete hiergegen Denis (Gaz. hebd. No. 7) in der Klinik von Prof. Hirtz öfters nach Morphininjectionen, die gegen zu starke Atropinwirkung angewendet waren, mehr oder weniger beunruhigende Symptome, die nach alleiniger Einspritzung von Morphin nicht eintraten. Auch stellte er Versuche am eigenen Körper an, wobei 10 Mgm. Morphin oder 15 Mgm. Codeïn resp. Narceïn subcutan entweder gleichzeitig mit oder nach 1 Mgm. Atropin eingespritzt wurden; hiernach zeigten sich stets die durch Atropin allein hervorgerufenen Veränderungen der Temperatur, des Pulses und sogar der Pupille, oder wo die Temperatur nicht gleich hoch stieg, erscheinen die Allgemeinerscheinungen, wie Kopfschmerz, Schwindel, Trockenheit im Munde u. s. w. um so intensiver. Deshalb leugnet Denis den Antagonismus der Belladonna und des Opiums.

Convulsionen bei Atropinvergiftung. — Th. Fraser (Journ. of Anat. and Physiol. 2 ser. IV. May. 359) hat bei Untersuchungen über die Minimaldosen des Atropins die Beobachtung gemacht, dass bei Fröschen nach dem Stadium der Lähmung der motorischen und sensiblen Nerven ein convulsivisches Stadium eintritt, anfangs mit Rigidität in den Vorderfüssen, später auch in den hinteren Extremitäten beginnend, in welchem die Reflexaction gesteigert ist, so dass leichte Berührungen der Haut Tetanus und clonische Krämpfe veranlassen, und in welchem freiwillige Bewegungen nur schwierig ausführbar sind. Dies Stadium, welches oft erst nach 50 Stunden auftritt, kann einige Stunden, aber auch einige Tage

und Wochen dauern und währt um so länger, je grösser die angewendete Dose ist, die jedoch keine rasch tödtliche Dosis letalis sein darf. Die vorausgehende Lähmung braucht, um das Zustandekommen dieses Stadiums herbeizuführen, keine complete zu sein. Ein Unterschied zwischen den Convulsionen nach Atropin und Strychnin besteht darin, dass bei ersterem die Symptome der gesteigerten Reflexaction sich anfangs nur höchst gelinde zeigen und erst nach geraumer Zeit in ihrer grössten Heftigkeit auftreten, so dass die Convulsionen eher eine Steigerung schon vorhandener Krämpfe als frisch entstandene zu sein scheinen, und ferner dass stärkere Reize nothwendig sind, um die Krampfanfälle hervorzurufen. Eine Dosis zwischen $^1/_{735}$ und $^1/_{1250}$ des Gewichtes eines Frosches von Atropinsulfat oder Atropinacetat bedingt dieses Stadium bei Injection in die Bauchhöhle oder in das Unterhautzellgewebe. Unterbindung der Blutgefässe an einem oder beiden Hinterbeinen hat auf das Zustandekommen der Krämpfe keinen Einfluss und Durchschneidung des Rückenmarks unmittelbar unter der Brachialanschwellung im Stadium des Tetanus ändert nichts in demselben, so dass die Annahme einer Einwirkung des Atropins auf die Medulla spinalis plausibel erscheint. Auch bei Säugethieren kommen derartige Convulsionen vor, ohne dass eine Betheiligung der Respiration (Asphyxie) vorhanden ist, doch sind sie seltener, was Fraser daraus erklären will, dass Frösche für die Wirkung eines paralysirenden Agens empfänglicher sind und das Atropin stärker paralysirend als auf das Rückenmark stimulirend wirkt, was daraus hervorgeht, dass die Symptome der Reizung sich erst bei grösseren Dosen, die fast letal sind, zeigen. Ganz ähnliche gemischte Erscheinungen von Paralyse und gesteigerter Reflexerregbarkeit erhält man, wenn man geringe Mengen Strychninlösung als convulsionenerregendes Agens mit grösseren von Methylstrychnin als Paralysans mengt.

Nicotiana Tabacum. — Eine *Vergiftung durch äussere Application von Tabak* theilt Blanchard in Maffliers (Seine-et-Oise) mit (Journ. de Chim. méd. May. p. 203). Gegen vermeintliche Krätze, welche aber nicht vorhanden war, war der Tabak von zwei Eheleuten auf Rath eines Nichtsachverständigen angewendet, und zwar in Form von Einreibung, wozu eine Abkochung von 60 Gm. Carottentabak und 40—50 Gm. schwarzer Seife, die mit 3 Lit. Wasser auf $1^1/_2$—2 Lit. eingekocht waren, vor dem Schlafengehen diente. Die Frau fühlte schon während der Einreibung, die 5—10 Minuten dauerte, Kopfschmerz und Schwindel; doch entwickelten sich bei ihr, da sie sich nicht so viel und nicht so kräftig eingerieben und besser abgetrocknet hatte als ihr Herr Gemahl, die $^1/_4$ Stunde nach dem Zubettegehen auftretenden Vergiftungserscheinungen, welche bei der Frau in einer Art Betäubung, Nausea, fortgesetztem Erbrechen und heftiger Diarrhoe, Mattigkeit und einem Gefühl von Constriction im Halse bestanden und etwa 3 St. später nach dem Trinken starken Thees mit Spirituosen sich verloren, minder stark. Der Mann wurde von Blanchard in der Mitte

der Nacht in einem Zustande von Stupor und Delirien mit blasser Gesichtsfarbe, kleinem Pulse, zitternden Gliedern und fortwährenden Entleerungen nach unten und oben angetroffen; es bestanden bei ihm heftige Magenschmerzen, Kältegefühl, Urindrang und Crampi in Bein- und Armmuskeln. Nach Abwaschen der Körperoberfläche und unter excitirender Behandlung besserte sich auch der Zustand des Mannes, doch bestand noch am folgenden Morgen ein Zustand allgemeiner Schwäche, Kopfschmerz, Pupillendilatation, Anschwellung der Augenlider, Thränen der Augen, Constrictionsgefühl in Pharynx, entsprechend einer objectiv wahrnehmbaren erysipelatösen Röthung an dieser Stelle. Blanchard konnte bei der Frau keine Spur von Hautausschlag, bei dem Manne nur wenige Knötchen von Acne sebacea constatiren, so dass er, da weder die Eichel noch die Anusschleimhaut mit der Flüssigkeit in Contact gekommen war, die Vergiftung als eine Folge von Durchdringung der gesunden Haut vom Nicotin bezeichnet, die um so leichter statthaben konnte, als die Einreibungsflüssigkeit warm benutzt und beide Individuen, rothhärig, stark ausgesprochene Schweissporen darboten. Am 3. Tage nach der Intoxication stellte sieh eine röthelnartige Eruption, die bei der Frau sich auf Brust, Gesicht und Innenfläche der Schenkel beschränkte, bei dem Manne dagegen allgemein wurde und von Fieber, Schnupfen u. s. w. begleitet war, ein; später soll der Mann wirkliche Masern bekommen haben.

An diesen Fall schliesst sich sehr eng eine von Maurice G. Evans (Lancet. Journ. 19. 843) berichtete Vergiftung eines 7jährigen Knaben durch *Application einer geringen Quantität* (einer Federmesserspitze voll) *der aus einer Tabakspfeife abgekratzten Masse mit Oel* auf eine kranke excoriirte Hautstelle, worauf nach 1/2 Stunde ein Gefühl von Erstickung, wankender Gang und Erbrechen, dann ein Zustand von Bewusstlossigkeit, kühle Haut, Pulslosigkeit und tiefer Inspiration eintrat. Auch hier schaffte Abwaschen der Stelle und Darreichung won Stimulantien rasche Hülfe.

Dass starkes Rauchen zu Schwindelanfällen führen kann, welche mit Schlagfluss möglicher Weise verwechselt werden können, hat Decaisne, ein alter Eiferer wider das Tabakrauchen, (Gaz. des Hôp. 70) wiederholt bei einem alten Diplomaten beobachtet. Die vor einigen Jahren durch Decaisne, Jolly u. A. in Scene gesetzten Anathemata gegen das Tabakrauchen finden jetzt auch in Frankreich die gebührende Kritik, u. A. von dem bekannten Pharmakologen Sée (Bull. gén. Nov. 15) und dessen Schüler, dem Rumänen Ramniceanu (Lit. Vz. N. 48).

Solanum pseudocapsicum. L. — Dass die Beeren dieser auch bei uns als Topfgewächs cultivirten Solanen giftige Wirkung haben können, beweist die von Barthez in Paris beobachtete Intoxication eines Knaben durch Beeren, welche Chatin (Journ. de Chim. méd. Janv. 20) als dieser angehörig erkannte, obschon die Färbung derselben durch den Aufenthalt im Magen bereits zum Theile

etwas verändert war. Der spiralige und excentrische Embryo der fast nierenförmigen Samen liess dieselben namentlich als nicht der häufig mit der in Frankreich als *Cerisette* oder *Oranger des savetiers* bezeichneten Solanumart verwechselten rothbeerigen Capsicumart, Capsicum cerasiforme Wild, angehörig erkennen, die einen einfach gekrümmten centralen Embryo besitzt. Die Erscheinungen der Vergiftung sind leider nicht detaillirt mitgetheilt und findet sich nur bemerkt, dass Pupillenerweiterung nicht bestand. Es lässt sich nicht verkennen, dass Solanum pseudocapsicum und diverse andere ausländische Species von Nachtschatten, z. B. das nahestehende Solanum cerasiferum, S. laciniatum u. s. w. als Zierpflanzen sehr bedenklich erscheinen!

Solanum Dulcamara L. — *Angebliche Vergiftung durch die Wurzel von Solanum Dulcamara.* — Nach dem Liverpool Mercury sollen drei erwachsene Personen, welche von einer carottenähnlichen Wurzel eines Strauches, der später als Solanum Dulcamara constatirt sein soll, gegessen hatten, rasch von Convulsionen ergriffen und zwei derselben, die sie nur gekostet hatten, genesen, die dritte innerhalb 10 Minuten zu Grunde gegangen sein. Die Redaction des Antwerpener pharmaceutischen Journals, die im Augushefte p. 366 den Fall mittheilt, zweifelt mit Recht an der exacten Bestimmung der Pflanze. Im Pharm. Journ. July p. 45 ist durch Dr. Dudgeon denn auch berichtigt, dass es sich um eine Vergiftung mit Radix Belladonnae handle, wobei immerhin jedoch der ungemein rasche Tod des einen Erkrankten auffällig bleibt.

12. Convolvulacae.

Nachweis von Convolvulin und Jalapin. — Köhler theilt in einer Abhandlung über die drastischen Harze der Convolvulaceen (N. Repertor. f. Pharmac. Bd. 18. S. 468) Versuche über die Auffindung und Erkennung des Convolvulins, des wirksamen Princips der ächten Jalape (Convolvulus purga) und des Jalapins, des wirksamen Princips der Stengel-Jalape (Convolvulus orizabensis), in animalischen Materien mit.

Zur Nachweisung des *Convolvulins* in Magen- und Darmcontentis wurden dieselben im Wasserbade getrocknet und mit kochendem Weingeist ausgezogen. Der weingeistige Auszug wird filtrirt, das Filtrat zur Syrupsconsistenz gebracht und der Rückstand mit dem drei- bis vierfachen Volumen kochenden Wassers behandelt. Findet dabei vollständige Lösung statt, so ist kein Convolvulin zugegen. Scheidet sich dagegen ein weisser, beim Erwärmen schmelzender und dann klebrig zurückbleibender Bodensatz ab, von dem sich ein Pröbchen mit conc. Schwefelsäure amaranthroth färbt, so wird derselbe auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet, um erst kalt mit Aether, dann bei Siedhitze mit Benzol behandelt, und endlich nach vorgängigem Trocknen bei 110° in Kalilauge aufgenommen. Der kalischen Lösung lässt sich nun durch Schütteln mit Amylalkohol das Convolvulin entziehen,

das beim Verdunsteu des Lösungsmittels auf einem Uhrglase als amorphe, wenig gefärbte Masse zurückbleibt. — Zur Constatirung dienen folgende Reactionen: 1, es färbt sich mit conc. Schwefelsäure amaranthroth; 2, nach dem Eindampfen mit Salpetersäure färbt es sich mit conc. Schwefelsäure roth; 3, mit Salzsäure abgedampft wird es durch conc. Schwefelsäure violett; 4, aus der Lösung mit Essigsäure präcipitirt Alaun einen milchweissen, in Form von Harztröpfchen sich absetzenden Niederschlag, während Metallsalze keine Fällungen geben mit Ausnahme von Silbernitrat, das einen im Lichte sofort sich schwärzenden pulvrigen Niederschlag erzeugt.

Nach diesem Verfahren gelang der Convolvulinnachweis im Darminhalt dreier Versuchsthiere mit grosser Sicherheit. Auch in Galle und Harn konnte das Convolvulin, wenn es diesen Flüssigkeiten direct zugesetzt worden war, in ähnlicher Weise wieder aufgefunden werden.

Zur Nachweisung von *Jalapin* in Contentis verfährt man anfangs durchans ähnlich. Hat sich bei Behandlung des weingeistigen Extracts mit kochendem Wasser ein weisslich gelber, beim Erhitzen schmelzender und mit Schwefelsäure sich roth färbender Bodensatz abgesetzt — und nur in diesem Falle kann Jalapin vorhanden sein —, so zieht man ihn nach dem Auswaschen und Trocknen mit Aether aus, welcher Fette und das Jalapin in Lösung bringt. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand in verdünnter Salzsäure aufgenommen, die das Fett ungelöst lässt. Die filtrirte saure Lösung neutralisirt man mit Kalilauge, wäscht den entstandenen Niederschlag auf einem Filter mit Wasser und behandelt ihn nach dem Trocknen wiederum mit Aether. Der Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung wird jetzt in Kalilauge gelöst und die Lösung mit Aether oder Amylalkohol ausgeschüttelt, welche Menstrua alsdann beim Verdunsten amorphes Jalapin in genügender Reinheit hinterlassen. Es ist an folgenden Eigenschaften erkenntlich: 1, es ist in Benzol und Petroleumäther nicht ganz unlöslich (Convolvulin ist unlöslich); 2, es wird, wie Convolvulin, von conc. Schwefelsäure unter Entwicklung eines Geruchs nach Rautenöl gelöst; 3, mit Salpetersäure eingedunstet färbt es sich mit conc. Schwefelsäure *nicht* roth, wohl aber kirschroth, wenn das Eindunsten mit Salzsäure stattfand; 4, Alaun präcipitirt seine essigsaure Lösung nicht, aber Silbernitrat und salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugen darin voluminöse käsige Niederschläge.

Im Mageninhalt von Kaninchen und Hunden, dem 0,06 Grm. Jalapin beigemischt war, konnte dasselbe auf dieselbe Weise nachgewiesen werden; ebenso gelang die Auffindung desselben leicht in Galle und Harn, wenn diese direct damit versetzt worden waren.

Nach den in der Dissertation von Zwicke (Lit. Vz. No. 42) mitgetheilten Versuchen wirkt Convolvulin nur bei Einführung in den Darm, und auch dann nur, wenn es in Contact mit Galle kommt, bei Thieren drastisch, — nicht aber bei Subcutaninjection

oder Einführung in die Venen. Eine Wirkung auf das Nervensystem besitzt Convolvulin nicht.

13. Boragineae.

Cynoglossum officinale L. — Nach Untersuchungen im pharmakologischen Institute zu Wien, welche C. v. Schroff jun. (Oestr. med. Jahrbuch p. 93) scheint die Angabe Diedülins, dass die Hundszunge ein nach Art des Curare wirkendes Gift enthielte, (vgl. Jahresber. für 1868. p. 520) unrichtig. Das alkoholische Extract der getrockneten Wurzel und dasjenige der frischen Blätter brachten zu 1 Dgm. nur vorübergehende Schläfrigkeit, aber nicht Lähmung der peripherischen Nerven hervor.

14. Apocyneae.

Thevetia neriifolia. — C. Blas in Loeven (Neues Jahrb. f. Pharmac. Jan., Febr. p, 1 u. 65) hat aus der genannten westindischen Apocynee und zwar aus den Samenkörnern, deren Giftigkeit schon durch Beobachtungen an Menschen (vgl. Jahresber. f. 1857) bekannt ist, das wirksame Princip in Gestalt eines crystallisirbaren Körpers von der Formel $C^{54}H^{84}O^{24}$, 3HO, den er Thevetin genannt hat, isolirt. Derselbe spaltet sich in Glykose und einen neuen harzartigen Körper, *Theveresin* genannt, von der Formel $C^{48}H^{74}O^{19}$. Das Thevetin ist nach Versuchen schon in der Gabe von 0,05 Grm. für Hunde ein tödtliches Gift; der Tod erfolgte nach 0,5 in 5½, nach 0,05 in 8½ St. bei innerlicher Application. Die hauptsächlichsten Symptome waren Salivatien (besonders bei den höheren Gaben), Erbrechen und Brechdrang, oft wiederholter, flüssiger Stuhl, Zittern, Niederkauern bei intactem Bewusstsein, normaler Pupille und ohne Convulsionen. Post mortem fand sich das Gehirn, abgesehen von einer schwachrothen Färbung, nicht erheblich verändert, schaumige Anfüllung des unteren Endes des Trachea und der Lungen, die rechte Herzkammer fast leer, die linke mit flüssigem Blute angefüllt, gelbliche Flüssigkeit im Magen, in dessen Schleimhaut dichte Falten von violettröthlicher Färbung, starke Schwellung der Leber, Anfüllung der Harnblase, sonst keine Alteration, weder im Darm noch anderswo. Bei dem mit 0,8 Grm. (auf 2 mal) vergifteten Hunde wurde das Thevetin im Erbrochenen und in der Leber nachgewiesen, in letzter in ziemlich beträchtlicher Menge, im Urin dagegen nicht die geringste Spur, noch auch die Spaltungsproducte (Theveresin und Glycose). Es liegt somit die Annahme nahe, dass das Thevetin als solches im Organismus wirkt. Blas will es unter die Narcotica stellen, doch sprechen die Erscheinunnach unserer Ansicht entschieden für ein Herzgift und dürfte das Thevetin, wenn es, wie Blas meint, als Medicament nach Art der Theile von Thevetia neriifolia in ihrem Vaterlande als Fiebermittel benutzt werden sollte, die Wirkung sich mehr bei Fieber überhaupt als bei intermittirendem Fieber kund geben.

Auch Theveresin vermag zu 0,05 Grm. innerlich einen Hund

in $21^1/_2$ St. zu tödten, obschon es sich im Wasser und verdünnten Säuren fast gar nicht löst. Die Symptome sind denen des Thevetins fast gleich, nur fehlt der dünnflüssige Stuhl und das wiederholte Erbrechen, das übrigens auch bei dem Versuche mit der gleichen Dosis Thevetin nicht so energisch hervortrat, so wie das Zittern, während sich andererseits Steifigkeit der Glieder und Nichtreagiren auf Geräusch und Berührungen, wahrscheinlich wohl in Folge von starkem Collapsus geltend machen. Bei der Section fand Blas nach Theveresinvergiftung geringere Röthung im Magen (in Folge des geringeren Erbrechens?) und starke Contraction beider Ventrikel, wodurch auch hier die Vermuthung rege wird, dass man es mit einem Herzgifte zu thun hat.

15. Loganiaceae.

Zur Casuistik der Strychninvergiftung hat Grossbritanien in diesem Jahre ein reiches Contingent gestellt. Unter den Medicinalvergiftungen durch Strychnin ist der besonderen Umstände halber erwähnenswerth ein Fall, der in St. Davids (Pembrokeshire) vorkam und im Julihefte des Pharm. Journ. p. 44 ausführlich mitgetheilt ist. England kennt bekanntlich nicht nur Droguisten, sondern auch Droguistinnen, und in diesem Falle hatte eine solche, sonst lege artis, eine verordnete Solution von Morphin aus dem Inhalte eines als solches signirten Glases, das leider, aber ohne Schuld der Dame, Strychnin enthielt, bereitet. Schon die erste Dosis bewirkte sofortigen Tetanus und den Tod in weniger als einer Viertelstunde.

In Gravesend (Pharmaceutic. Journ. and Transact. Juli. p. 45) bekam ein 19 Monate altes Mädchen, statt des vom Vater bei einem Chemiker verlangten „Teething Powder" Strychnin, worauf es einschlief. Nach circa 4 St. fand der Vater das Kind ganz steif, mit stierem Blick und eingekniffenen Händen. Bei Ankunft des Arztes litt es an tetanischen Krämpfen und war ungefähr 3 St. später todt. Es scheint in diesem Falle eine Verwechslung von Strychnin mit Zuckerpulver stattgefunden haben und gehört die Vergiftung wie die vorige zu denjenigen der medicinalen Intoxicationen, welche der nachlässigen Aufbewahrung von Giften, wie sie in englischen Druggist shops üblich ist, zur Last fallen. Wie andererseits in England eine Beschränkung des Verkaufes der verschiedenen Arten von Rattengift, und namentlich strychninhaltigen, sich nöthig macht, wird wieder durch mehrere Todesfälle demonstrirt. Im Pharmac. Journ. Sept. p. 158 begegnen wir einer absichtlichen Selbstvergiftung mit „Mouse powder" und einem in Sheffield vorgekommenen Giftmordversuch mit Battles Vermin killer, wo der bittre Geschmack die Ausführung verhinderte. Ebendaselbst in ein genaueres Referat über die Todtenschau eines Säuglings in Lyne zu finden, welches die an Melancholie leidende Mutter zugleich mit sich und dem Vater vermittelst Strychnin vergiftete, dessen tödliche Wirkung durch angemes-

sene Behandlung bei den beiden Erwachsenen abgewendet wurde· Letheby constatirte die Anwesenheit des Giftes im Mageninhalte des Kindes mittelst der Farbenprobe, sowie in der Leber mittelst physiologischer Versuche, fand aber nichts im Hirn und Rückenmark. In dem Körper des Vaters, der einige Zeit darauf an einer Krankheit gestorben zu sein scheint, fand Letheby kein Gift. In der gerichtlichen Verhandlung gegen die Mutter, die mit der Freisprechung endigte, kam es zur Debatte darüber, ob nicht das Kind etwa durch die Milch der Mutter vergiftet sei, eine Annahme, welcher sowohl Letheby als der gleichfalls zugezogene bekannte Toxikologe Taylor entgegentraten, letzterer mit der Bemerkung, dass dann bei der in diesem Falle ungewöhnlich langen Dauer der Vergiftung (3 Stunden) wahrscheinlich das Gift im Magen nicht mehr aufzufinden gewesen wäre, weil die Resorption rasch erfolgt sein würde. Eine Selbstvergiftung mit Battles Vermin killer, welche Heward (Brit. med. Journ. Sept. 18) berichtet hat, betrifft eine Gefangene, die etwa 8 Gran Strychnin auf einmal genommen zu haben scheint und demnach vor Ablauf von 20 Min. starb; bei der Section, die schon 4½ Stunde nach dem Tode vorgenommen wurde, war das Herz fest zusammengezogen, fast blutleer und die Todtenstarre sehr stark. Cameron (Med, Times and Gaz. Oct. 23. p. 491) berichtet ebenfalls eine Selbstvergiftung mit Battles vermin killer, das in einer ¾ Gran Strychnin entsprechender Menge genommen wurde, hier traten die Krämpfe erst nach 1¾ Stunden auf, wurden durch Chloroform gemildert und der Ausgang war ein in wenigen Stunden günstiger.

Eine sehr interessante Studie über Strychninvergiftung verdanken wir Prof. Weyrich in Dorpat (Petersb. med. Ztschr. XVI. 3. p. 125). Es gab dazu die Vergiftung eines Studenten (Candidaten) Veranlassung, der mindestens 4—5 Gran reines schwefelsaures Strychnin bei nüchternem Magen genommen hatte, nichts desto weniger aber erst nach 2 Stunden die auffallenden Erscheinungen der Strychninvergiftung darbot. Nachdem durch eine angemessene Behandlung, wobei namentlich Chloroform in Gebrauch gezogen wurde, die Krämpfe beseitigt waren, stellte sich später plötzlich Ikterus und Collapsus ein, und der Tod erfolgte durch Herzlähmung etwa 45 Stunden nach Aufnahme des Giftes. Der betreffende Patient war an Opiumgenuss gewöhnt. Für Pharmaceuten ist besonders von Interesse die durch Dragendorff vorgenommene Analyse von Leichentheilen, Erbrochenem und Harn, wobei gleichzeitig auf das Vorhandensein von Morphin und Emetin, da diese Substanzen als Medikamente in Anwendung gekommen waren, Rücksicht genommen werden musste. Das dabei benutzte Verfahren war das von Dragendorff in seiner Ermittlung der Gifte angegebene und wurde die Otto'sche Farbenprobe für das Strychnin, und Fröhde's Reagens für das Morphin benutzt. Die Farbenreaction musste für das Strychnin bei Anwesenheit von Emetin versucht werden, da eine Trennung mittelst absoluten Alkohols wegen der geringen Mengen nicht thunlich war. Bekannt-

lich löst sich Strychnin farblos in concentr. SO_3, Emetin dagegen mit tiefbrauner Farbe. Wird zu letzterer Lösung vorsichtig Kaliumbichromat gebracht, so wird die Färbung zunächst schwächer, und blasst endlich völlig ab. Eine solche Entfärbung ist offenbar das Resultat einer Oxydation auf Kosten der Chromsäure. — In einem Gemisch von Emetin und Strychnin nimmt, bei Gegenwart von concentr. SO_3, das Emetin die ersten Portionen des genannten Oxydationsmittels für sich in Anspruch. Erst nach Abblassung der Emetinlösung geben dann neu hinzugesetzte Mengen von Bichromat die blaue Färbung des Strychnins.

Die Resultate der Analysen ergiebt die folgende Tabelle:

In den einzelnen Objecten wurde nachgewiesen:	Emetin.	Morphin.	Strychnin.
1) Im Erbrochenen von 2 Uhr (8 St. n. A. d. G.	viel	—	deutlich
2) „ 5 „ (11 St. „	deutlich	?	sehr deutl.
2) „ 11 „ (17 St. „)	—	sehr deutl.	—
4) Im Magen und dessen Inhalt	—	—	—
5) „ Dünndarm u. „ „	—	—	wenig
6) „ Dickdarm u. „ „	—	—	wenig
7) „ Blut aus dem Herzen	—	—	Spuren ?
8) do. aus der Bauch- (resp. Brust-) höhle	—	Spuren	Spuren ?
9) In der Leber ohne die Gallenblase . .	—	(?)	Spuren
10) „ „ Gallenblase nebst Inhalt . . .	—	deutlich	Spuren
11) „ dem Hirn (Pons. V. u. Med. oblong)	—	—	Spuren
12) Im Harn des 2. Tages n. Aufn. d. Gifts	sehr deutl.	deutlich	deutlich

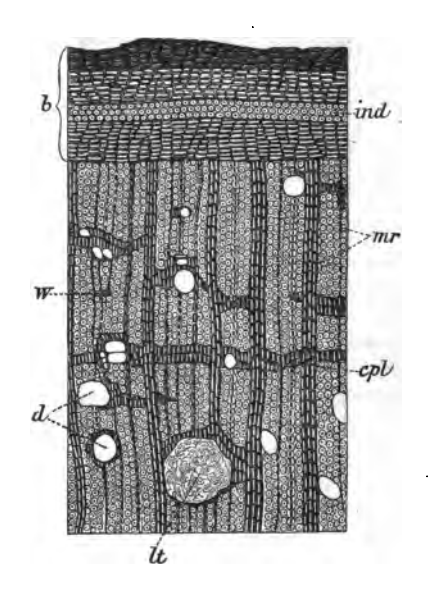
Brucin. — Eine *neue Reaction für Brucin* hat Stanislaus Cotton (Journ. de Pherm. et de Chim. Juillet, 1869) in dem Verhalten einer auf 40—50° erwärmten Auflösung des Brucius in Salpetersäure gegen Natriumsulfhydrat erkannt. Wird letzteres nämlich in conc. Lösung hinzugefügt, so tritt zwar zuerst die bekannte violette Färbung ein, die auch Zinnchlorür, schwefligsaure Alkalien u. a. Reductionsmittel hervorrufen, aber dann färbt sich die Mischung schön *grün*. Die grüne Färbung verschwindet nach 1—3 Tagen unter Abscheidung eines grünlichen Niederschlags. Sie wird durch Alkalien nicht verändert, während Säuren sie in Rosenroth umwandeln..

Curare. — Im pharmakologischen Laboratorium zu Wien wurden nach Mittheilungen von C. v. Schroff jun. (Medicin. Jahrbuch 81) vergleichende Versuche mit Sorten von Curare angestellt, einem 100-jährigen von Dr. Gruber erhaltenen, einem 40-jährigen von Martius aus Brasilien mitgebrachten, und einem vor 2 Jahren von Oberdörffer in Hamburg bezogenen, wobei sich allerdings letzteres als das stärkste erwies (vollständige Lähmung nach 4 Minuten), die beiden andern aber trotz ihrer langen Aufbewahrung nur wenig hinter demselben zurückstanden, indem das 100jährige Curare nach 10 Min., das 40jährige nach 6 Min. vollständige Lähmung bewirkte. Die Stärke des Oberdörffer'schen Curare zeigte sich auch bei dem Versuche mit einem Kanin-

chen, indem 1 Milligr. Curare im Stande war, dasselbe in 7 Min. zu tödten. Zugleich geht aus diesen Versuchen das Irrige der Angabe Bernard's hervor, nach welcher die in irdenen Gefässen enthaltenen Curaresorten stärker wirken sollten, als die in Calebassen enthaltenen. Das Oberdörffer'sche Calebassen-Curare wird wohl an Stärke kaum von einem anderen Curare übertroffen werden.

Goujon (Journ. de l'Anat. et de Physiol. Mars et Avril. p. 207) ist durch Versuche mit Curare an Kaninchen, die er 10 Tage hinter einander mehrere Male in einen Lähmungszustand versetzte, zu dem Ergebnisse gelangt, dass eine chronische Curarevergiftung nicht existirt und dass die nämliche Giftmenge auch bei wiederholter Application dieselben Erscheinungen producirt, so dass eine Gewöhnungen nicht stattfindet.

Acazga. — In Bezug auf das interessante Akezgagift aus Westafrika, über welches im Bericht für 1867 p. 517 nach Mittheilungen von Th. Fraser ausführlich referirt wurde, liegt eine pharmakognotische Abhandlung desselben Verfassers (Neues Jahrb. f. Pharm. p. 150) vor, welche den Nachweis liefert, dass der anatomische Bau der Akazgapflanze der einer Loganiacee, aber von Strychnos nux vomica verschieden ist, wie ja andererseits dasselbe ein dem Strychnin in seiner Wirkung ähnliches, aber in seinen chemischen Eigenschaften differentes Alkaloid enthält. Der Bau des Akazgastammes wird durch die folgende Figur deutlich, welche den Querschnitt eines grossen Stammes (Rinde und einen Theil des Holzes) darstellt.

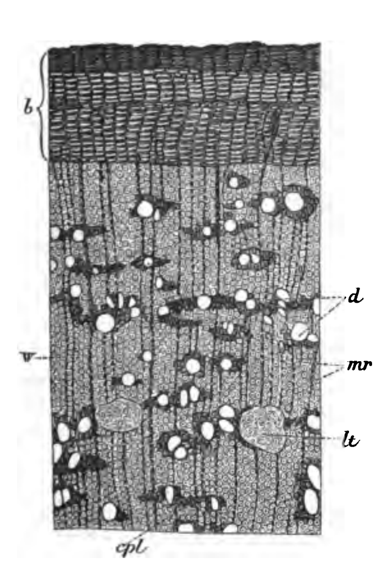


Das Mark *m* besteht vollständig aus Parenchym; die Zellen erscheinen im Querschnitt mehr oder minder hexagonal, im Längsschnitt als vierseitige Parallelogramme; Querdurchmesser $^1/_{800}$—$^1/_{1500}$ Zoll, meist $^1/_{800}$, Längsdurchmesser $^1/_{40}$—$^1/_{1500}$; die Mehrzahl der Zellen sind indurirt, wenige nicht verholzt, stärkmehlhaltig. Die Zellen des Holzparenchyms *w* haben constant einen Durchmesser von $^1/_{2000}$ und ihre Wandungen sind so verdickt, dass ihre Höhlung auf dem Querschnitt punctförmig erscheint. Sie werden in unregelmässige 4-seitige Gruppen geschieden, und zwar erstens durch zahlreiche, ungleich dicke, bald nur aus 1, bald aus 3-4 Zel-

lenreihen bestehender Markstrahlen *mr*, theils durch Segmente concentrischer, aus Holzparenchym gebildeter, rechtwinklig gegen die Markstrahlen gestellter Ringe *cpl*. Die fast ausschliesslich innerhalb dieser Parenchymlamellen sich findenden Tüpfelgefässe *d*. sind beinahe circulär, von $^1/_{600}$—$^1/_{1000}$ (durchschnittlich $^1/_{500}$) Zoll Durchmesser. Longitudinale cylindrische Züge *lt*. von zartem Parenchym umgeben das Mark und finden sich, ganz ähnlich wie im Stamme von *Strychnos toxifera*, auch in verschiedenen Theilen des Holzes; hier ist der Durchmesser $^1/_{100}$—$^1/_{350}$, im Mark $^1/_{50}$—$^1/_{80}$. In den Zellen der Markstrahlen und der conc. Parenchymlamellen liegen mässig grosse ovale Stärkekügelchen. Korkschicht und Cambium sind mässig entwickelt. In der Innenrinde sind die Bastzellen *l*. sehr gering entwickelt; an dieselben stösst unmittelbar nach innen ein deutliches Lager von verholztem Parenchym ind., aus kleinen polymorphen Zellen bestehend. Rinde *d*.

Dagegen zeigt der Querschnitt von Strychnos nux vomica folgende abweichende Verhältnisse. Das Mark ist nur wenig verholzt, die Zellen fast ausnahmslos stärkmehlhaltig, im Durchmesser von $^1/_{600}$—$^1/_{2000}$ Zoll variirend, an der Peripherie des Marks besonders klein. Das Holz *w* wie bei Acazga, doch sind die cylindrischen Züge von zartem Parenchym grösser und weit zahlreicher. Auch die Tüpfelgefässe finden sich in grösserer Anzahl und anstatt isolirt, häufig in Gruppen zu 5—6. In Folge dieser grösseren Entwicklung der Tüpfelgefässe wird das Holz des Brechnussbaumes in viel kleinere Felder als das des Akazgastammes getheilt.





Zwischen den von Fraser untersuchten Akazgastämmen fanden sich auch andere, mit glatterer Aussenfläche der Rinde und äusserst vielen glänzenden Krystallen unter derselben, die einen etwas abweichenden anatomischen Bau zeigten, wie aus der nebenstehenden Abbildung hervorgeht. Das Holz *w* zeigt ebenfalls sehr verdickte Holzzellen und die nämliche Anordnung der Markstrahlen, aber die mit den Tupfelgefässen *d* in Zusammenhang stehenden Querstreifen von Holzparenchym *cpl* erscheinen im Querschnitt bedeutend kürzer. Das Mark enthält nur sehr wenige verdickte Zellen. In der Innenrinde und in der cylindrischen Längsstreifen zarten Parenchymas finden sich prismatische Krystalle. In der Rinde ist eine

Lage verdickten Parenchyms nicht vorhanden. Fraser nennt diese nicht giftigen und kein Akazgin enthaltenden Stämme, deren Ursprung nicht ermittelt wurde, *falsche Akazga*.

16. Lobeliaceae.

Lobelia inflata. — Dass die genannte Gift- und Arzneipflanze in England noch immer zu Vergiftungen in Folge unvorsichtiger Anwendung seitens der Anhänger des sogen. *Coffinismus* giebt, geht aus Mittheilungen von C. M. Tidy (Med. Press and Circular. 91) hervor. Ein Kind, welches an leichter Diarrhoe litt, erhielt von einem „Coffiniten" eine Medicin und wurde gleich nach dem Einnehmen der ersten Dosis äusserst übel, und der Allgemeinzustand verschlimmerte sich bei jeder weiteren Gabe; kalte Schweisse und Convulsionen traten ein und der Tod erfolgte. Die Section wies Magenentzündung nach. Tidy konnte in dem Mageninhalte mikroskopisch keine Lobelia entdecken; fand dagegen in der Medicin Samen und Blätter von Lobelia inflata in reichlicher Menge. Nach Thierversuchen, die Tidy mit Lobeliapulver anstellte, wirkt äusserst stark emetisch, kann aber in kleinen Dosen (1 Drachme), wo es Emese nicht bedingt, Hunde in 25 Stunden tödten.

Tidy führt auch einen Fall aus Boverley (Massachusetts) an, wo ein Quacksalber, der einen am Schnupfen leidenden Kranken solange und immer von Neuem Lobeliapulver verabreichte, bis Agonie und Tod eintrat, vor Gericht gestellt, aber mangelnder böser Absicht frei gesprochen wurde. In England sollen derartige Fälle täglich vorkommen und sogar an Häufigkeit zunehmen, weshalb Tidy, zumal da verurtheilende Verdicte gegen diese „systematic poisoners", wie er sie nennt, nicht zu erlangen sind, dringend das Einschreiten der Gesetzgebung fordert. Einen wahrscheinlichen Fall von Lobeliavergiftung haben wir übrigens im vorjährigen Berichte p. 530 referirt.

17. Synanthereae.

Senecio canicida. — Th. Husemann (N. Jahrb. f. Pharmac. XXXII. p. 129) gibt Mittheilungen über diese wenig bekannte mexicanische Giftpflanze, die sich auf weniger bekannte mexicanische Quellen und die Arbeit von Teissier (Du Sénécio canicida et de ses applications médicales. Paris 1867) stützen. Die als yerba de la Puebla oder de los perros bezeichnete, von den Indianern Itzcuimpatli (Mittel gegen räudige Hunde, canis interfector) bezeichnete Senecionee soll schon an 16 Jahrhunderte den Spaniern und besonders Hernandez bekannt gewesen sein, welches letztere von Th. Husemann bezweifelt wird, da die von Hernandez gegebene Abbildung des Itzcuimpatli offenbar auf die ebenso genannte Sabadillpflanze sich bezieht. Die Pflanze wächst besonders bei Puebla und ist nach einem von Schaffner an Schultz Bipontinus gesandten Exemplare eine gute Species

von Senecio, die von Senecio sinuata Humb. et Bonpl. ganz verschieden ist, wonach von der auf sehr schwache Motive gegründeten Hypothese Teissiers, es handle sich um eine Cacalia oder Psacalium-Art, nicht um ein Senecio, völlig grundlos erscheint. Schaffner fand sie auch bei Cuernavaca und bezeichnet sie als in ganz Mexiko zum Tödten der Feldmäuse gebraucht, wo sie sehr theuer verkauft wird, weil die active giftige Kraft sich mit dem Trocknen des höchst widerwärtig riechenden Krautes verliert. Nach einer Untersuchung des mexikanischen Chemikers Don Maximino Rio de la Loza soll eine eigenthümliche organische Säure, *Seneciosäure*, das active Prinzip der Giftpflanze sein, die meist als nach Art des Strychnins wirkend bezeichnet wird. Nach Teissier wirkt alkohol. Tinctur stärker giftig als wässrige Iufusion. Das Kraut tödtet Hunde zu 8 Grm. Die Symptome treten dabei meist nach 5, bei grösseren Dosen in 1 Stunde ein, wo sie dann in 25—30 Minuten zum Tode führen, und zuerst in Wehklagen, Uebelkeit, leichten convulsivischen Bewegungen, insonderheit der Oberlippe, dann in einer Art Stupor bestehen, aus welchem die Thiere wie plötzlich aufgeschreckt werden, Schreie ausstossen, fortlaufen und an alle Gegenstände im Wege anrennen, bis ein convulsivischer Anfall (Tetanus, Opisthotonus, mit klonischen Krämpfen von Kopf und Gliedern gemischt, Mydriasis) von $^1/_2$ Minute Dauer eintritt, der nach Pausen eines soporösen, paralytischen oder hemiplegischen Zustandes sich 5—6 mal wiederholt, bis der Tod durch Asphyxie erfolgt; bei Ausgang in Genesung bleibt Lähmung des Hintertheils 1—2 Tage zurück. Als Leichenbefund constatirte Teissier grosse rothe Flecken auf der Intestinalschleimhaut, meist Blutfülle der grossen Bauch- und Brustorgane, punktförmige oder gleichmässige Röthung an Hirn- und Rückenmarkoberfläche. Wie häufig Vergiftungen durch Itzcuimpatli bei Menschen vorkommen, geht daraus hervor, dass man stets bei Auftreten von Convulsionen an das Gift denkt. Teissier nennt es le poison populaire du Méxique und führt aus eigner Praxis zwei letal verlaufene Intoxicationen durch das Gift an. Der erste betrifft ein 20jähriges Indianerweib, das wegen Sterilität ein wahrscheinlich zu starkes Decoct der Pflanze von der Pflanze von einer alten Indianerin erhielt, danach gleich etwas übel wurde und nach 2 Stunden von allgemeiner Mattigkeit, Angst, immer zunehmender Oppression und heftigen, aber kurzdauernden Schmerzen in verschiedenen Muskeln befallen wurde; T. fand 3 St. nach der Vergiftung den Puls unregelmässig, klein, etwas beschleunigt, Respiration langsam und mühsam, leichte Mydriasis, das Bewusstsein und die Sensibilität ungetrübt, die Sprache durch beginnenden Trismus gehindert, Crampi der unteren Extremitäten von Zeit zu Zeit auftretend; der Tod erfolgte in 11 Stunden. In einem zweiten Fall, bei einem von seiner Frau mit geringeren Mengen vergifteten Manne, traten dieselben Erscheinungen und der Tod am 2. Tage ein.

18. Rubiacea.

Nachweis des Chinins im Harn. — Nach Kerner (Pflügers Arch. f. Physiol. Bd. 2. S. 200 u. f.) lässt sich per os eingeführtes Chinin leicht im Harn nachweisen; wenigstens ein Theil desselben muss demnach unverändert wieder ausgeschieden werden. Will man sich der gewöhnlichen Erkennungsmethoden bedienen, so empfiehlt der Verf. als empfindlichste Fällungsmittel zur Abscheidung des Chinins aus dem Harn das Kaliumquecksilberjodid und die Phosphormolybdänsäure, während er für die empfindlichste Prüfungsmethode überhaupt die Untersuchung des Harns mittelst des von ihm beschriebenen Fluoroskops hält, bezüglich welcher wir auf die Originalabhandlung selbst verweisen müssen. Zur *quantitativen Bestimmung* des Chinins im Harn bedient sich Kerner, wenn es sich nur um Erzielung annähernder Genauigkeit handelt, folgendes Verfahrens: Mann fällt den Harn nach Beseitigung eines etwaigen Eiweissgehaltes durch Kochen und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mittelst überschüssiger Phosphormolybdänsäure, decantirt nach mehrstündigem Stehen, sammelt den Niederschlag auf einem möglichst kleinen Filter, wäscht ihn mit phosphormolybdänsäurehaltigem Wasser, spült ihn mit wenig Wasser in ein Becherglas und zersetzt ihn durch Digestion mit conc. Natronlauge. Das ausgeschiedene Chininhydrat wird gesammelt, gewaschen, getrocknet und gewogen.

Studien über die Elimination des Chinins sind auch von Schwenger und Binz (Lit. Vz. N. 56), sowie von Thau und Jürgensen (Lit. Vz. N. 53) unternommen und zeigen, dass das Chinin sehr rasch im Urin erscheint und fast vollständig wieder ausgeschieden wird. Schwenger bekam Niederschlag mit Jodlösung nach Einnehmen von 0,1 Grm. des chlorwasserstoffsauren Salzes in 100, von 0,2 in 60 Minuten, von 0,5 in 15 Minuten, Jürgensen nach subcutaner Injection schwefelsauren Salzes bei Hunden schon in 10 Minuten. Das Verschwinden der Jodreaction stand in Schwengers Versuch im umgekehrten Verhältnisse zur Dosis; nach 0,5 Grm. war das Alkaloid nicht mehr nach 48 St., nach 0,1 schon nicht mehr in 24 Stunden nachweisbar. Nach Jürgensen und Thau erscheint das Chinin bei Hunden nach subcutaner Injection auch spurweise im Speichel. Die Angabe von Thau, dass im Laufe von 48 Stunden das Chinin bis auf 4—5% völlig durch den Harn sowohl bei Gesunden als bei Typhuskranken eliminirt werde, leidet zwar an Bedenken, indem die angewandte Titrirmethode, wie Kerner in der oben angeführten Abhandlung nachweist, zu hohe Werthe gibt; doch kann es als sicher angenommen werden, dass bei weitem die grösste Menge des eingeführten Chinins wieder ausgeschieden wird, und zwar von Gesunden in den ersten 6 Stunden oft die Hälfte. Die Elimination begann auch in Thau's Versuchen stets in der ersten Stunde und hörte vor 48 Stunden auf.

Toxische Wirkung des Chinins. — Thau (a. a. O.) hat, um

sich von der Wirkung grosser Chinindosen zu überzeugen, nüchtern 2 Grm. Chininum sulfuricum in salzsaurer Lösung genommen. Nach ¼ Stunde bemerkte er ein Gefühl bedeutend gesteigerten Wohlbehagens und Hang zur Fröhlichkeit; nach einer weiteren ¼ Stunde bei dem mit grossen Appetit genossenen Frühstück grosse Abnahme der Tastempfindlichkeit und Dumpfheit der Schallwahrnehmungen, nach einer weiteren halben Stunde Schwindel, Brausen vor den Ohren, Unwohlsein, es trat leiser Halbschlummer ein, aus dem nach 1 Stunde erweckt Thau sich taumelnd erhob und mit grosser Mühe ein Berufsgeschäft verrichtete, wobei er sich erbrach (die erbrochenen Massen enthielten kein Chinin), dann verfiel er wieder in 4 Stunden anhaltenden Halbschlummer und Apathie, worauf er frei von Schwindel sich erheben, seine Beschäftigungen verrichten und mit Appetit speisen konnte.

Idiosynkrasien gegen Chinin werden von verschiedenen Seiten berichtet. Der interessanteste Fall, von W. B. Hemming (Brit. med. Journ. Nov. 13 mitgetheilt) betrifft eine Dame, die nach 2 1gränigen Dosen Chinin, welche sie Abends erhielt, ein unerträglich juckendes scharlachrothes Exanthem über den ganzen Körper in der folgenden schlaflosen Nacht bekam, wobei zugleich weisser Zungenbeleg und Unbequemlichkeit in der Herzgrube, auch etwas Anschwellung des Gesichtes entwickelte; das Exanthem stand mehrere Tage und endigte dann mit totaler Abschuppung, die erst in 3 Wochen vollendet war. Die betreffende Patientin hatte an derselben Affection schon wiederholt gelitten, und zwar in intensiverer Weise, als sie in Frankreich Chinin erhalten hatte. In einem Falle von John C. Thorowgood (Brit. med. Journ. Dec. 11), ebenfalls eine Dame betreffend, ist die genommene Dosis unbestimmt und wird der Ausschlag als masernähnlich bezeichnet; auch hier trat derselbe 4—5 mal nach Chiningebrauch ein, ja die Patientin *diagnosticirte* sogar aus dem Eintritte des Hautausschlages das genommene Medicament.

Die Mittheilungen von verschiedenen physiologischen Arbeiten über Chinin, so von P. Lewizky (Virch. Arch. f. pathol. Anat. Bd. 47, H. 3 u. 4, p. 352), von Seegall und Zülzer (vergl Lit. Vz. N. 58), von Fickert (Lit. Vz. N. 54) und Binz (Virch. Arch. Bd. 4, H. 1, p. 67, H. 2, p. 129), welche die temperaturvermindernde Wirkung des Chinins constatiren, können hier nicht weitläufiger referirt werden.

T. A. Chápeгon aus Châtel St. Denys hat (Arch. f. die ges. Physiol. II, H. 4 u. 5, p. 293) die Herabsetzung der Reflexthätigkeit durch Chinin genauer studirt und gefunden, dass diese nicht auf Minderung der Reizbarkeit der Reflexapparate im Rückenmark, sondern auf erhöhter Thätigkeit der reflexhemmenden Centra im Gehirn beruht.

In Bezug auf die *Hemmung von Gährung und Fäulniss*, sowie als *Protoplasmagift* überhaupt fanden Binz und Conzen das *Cinchonin* und das *pikrinsaurr Natron* dem Chinin weit nachstehend, dagegen das Alkaloid aus *Nectandra Rodiaei* (Bibirin oder Buxin)

theils ebenso stark wirkend wie Chinin, theils dasselbe sogar übertreffend. Nähere Daten hierüber und über die toxische Wirkung des Bibirins auf Hunde, vergl. in Conzen's Dissertation (Lit. Vzch. Nr. 55) oder in Binz Aufsatze in Virchow's Arch. Bd. 47. H. 2. p. 49.

16. Umbelliferae.

Oenanthe crocata L. — Wahrscheinlich eine Intoxication durch die Blätter von der genannten Giftpflanze, welche freilich bisher nach den Angaben von Christison für ungiftig galten, stellt ein von H. Smiley Kane (Med. Times a. Gaz. Sept. 25) berichteter Vergiftungsfall dar. In demselben wurde constatirt, dass ein Mädchen von 4 Jahren die Blätter einer an einem feuchten dumpfen Orte wild wachsenden, von ihr für identisch mit den im väterlichen Garten gezogenen Pastinaken gehaltenen Umbellifere gegessen hatte. An der bezeichneten Stelle wurde die in Rede stehende Giftpflanze, aber auch Aethusa Cynapium gefunden, doch sprechen die von Kane beobachteten Erscheinungen, da sie genau mit demjenigen harmoniren, was man über die Vergiftungssymptome durch die Wurzel von Oenanthe crocata weiss, für eine Vergiftung durch diese Umbellifere. Es trat nämlich, wie es scheint, zuerst Erbrechen, wobei einige grüne Umbelliferenblätter mit entleert wurden, dann ein Zustand von Rigidität des ganzen Körpers, Mundklemme, Zuckungen der Gesichts- und Fingermuskeln, sehr erschwertes krampfhaftes Athmen ein. Der Fall verlief günstig, obschon weder durch Senf noch durch ½ Unze Brechwein weitere Entleerung bewirkt werden konnte, unter dem Gebrauch von Chloroforminhalationen und excitirenden Mitteln, wie Terpentinclystieren und dergleichen.

Aethusa Cynapium. — Wahrscheinlich bezieht sich auf die Hundspetersilie — und nicht auf Conium maculatum, wie Chevallier annimmt, eine Vergiftung einer ganzen Familie (2 Erw. 3 Kinder) durch Kalbspastete, die mit Schierling statt mit Petersilie zubereitet war. Die erst 3 Stunden nach der Mahlzeit auftretenden gemischten Symptome, Magenschmerzen und Lähmung, welche auf angemessene Behandlung verschwanden, sprechen mehr für die Intoxication mit Hundspetersilie.

Cicuta maculata. — Die Gattung Cicuta ist in Nordamerika durch die beiden Species *Cicuta maculata* und *Cicuta bulbifera* vertreten, während die Europäische Cicuta virosa fehlt. Eine Vergiftung durch die Knollen der ersten, deren von der Grösse eines kleinen Fingers vorhanden sind, kann nach der Mittheilung von J. S. Mosher (New York med. Record. Febr. 1. 1868) in Albany County bei mehreren Knaben, welche dieselben mit der sog. Duftwurzel (*Osmorrhiza longistylis*) verwechselt hatten, und von denen einer starb, vor. Leider ist die Symptomatologie nur dürftig berichtet, die insofern von Interesse wäre, als sich die Angabe

findet, z. B. in Rosenthal's Synopis plantarum diaphoricarum dass man die Cicuta maculata in America grade wie Conium maculatum anwende, was — wenn es sich hier nicht um einen Irrthum in der Nomenclatur der Droguen handelt, was leicht der Fall sein kann, da Herba Conii maculati in den Vereinigten Staaten oft als Herba Cicutae maculatae verkauft werden — auffallend ist, da die Wirkung unsres Europäischen Wasserschierlings von der des Fleckschierlings erheblich abweicht.

Conium maculatum. — Nachweis des Coniins. — Paul Zalewski (Lit. Vzch. Nr. 59) hat unter Dragendorff's Leitung Studien über den Nachweis des Coniins gemacht, aus denen wir als Hauptergebnisse Folgendes hervorheben: Zur Abscheidung des Coniins aus den von den vergifteten Thieren genommenen Flüssigkeiten und Organen wurde der von Dragendorff zur Isolirung der Alkaloide im Allgemeinen empfohlene Weg (man vgl. Jahrber. 1866, 467 und 1867, 549) eingehalten, der für diesen besonderen Zweck noch vereinfacht werden konnte. Die Untersuchungsobjecte wurden, nachdem sie nöthigenfalls zuvor durch Zerreiben im Mörser zerkleinert und mit destillirtem Wasser verflüssigt waren, mit verdünnter Schwefelsäure (1:5) bis zur deutlich sauren Reaction versetzt und damit 24 Stunden bei 35 - 40° C. digerirt. Dann wurde colirt und der feste Rückstand mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewascheu, wobei, wenn es sich um die Untersuchung von Blut handelte, zurückbleibende Coagula desselben vor dem Auswaschen noch zerrieben wurden. Die Colatur wurde, erforderlichen Falles nach vorhergegangenem Eindampfen, mit dem 3—4fachen Volumen Weingeist vermischt, die Mischung nach 24stündigem Stehen filtrirt und dem Filtrat der Weingeist durch Destillation im Dampfbade entzogen. Der nach dem Erkalten nochmals filtrirte wässrige Rückstand wurde nun zweimal durch Ausschütteln mit dem halben Volumen Benzol gereinigt, dann mit Ammoniak übersättigt und mit $1/4$ Volumen Petroleumäther (zwischen 35 und 65° siedend) ausgeschüttelt, was zu grösserer Sicherheit noch einmal wiederholt wurde. Die mit Wasser gewaschenen Petroleumauszüge hinterliessen alsdann das Alkaloid beim Verdunsten so rein, dass eine nochmalige Ueberführung desselben in schwefelsäurehaltiges Wasser und Wiederabscheidung daraus unnöthig erschien.

Zur Constatirung des isolirten Coniins benutzte der Verfasser dessen characteristischen *Geruch*, die *Krystallform seines salzsauren Salzes* und die Reagentien *Kaliumwismuthjodid* und *Phosphormolybdänsäure*.

Bezüglich des *Geruchs* wird bemerkt, dass derselbe bei sehr kleinen Mengen des Alkaloids schwer wahrzunehmen sei oder doch schnell vorübergehe. Auch sei der Geruch um so weniger auffallend, je reiner das Alkaloid sei, denn das, was man als Mäusegeruch des Coniins bezeichne, komme sicher nicht diesem, sondern Verunreinigungen, vielleicht Zersetzungsproducten desselben, zu.

Endlich lasse der Geruch Verwechslungen mit Nicotin und anderen flüchtigen Basen zu.

Zur Darstellung von *Krystallen des Hydrochlorats* vertheilte der Verfasser 2 Tropfen conc. Salzsäure auf der ganzen inneren Fläche eines Uhrschälchens, goss dann einige Cubikcentimeter des zu untersuchenden Petroleumätherauszuges darauf und liess bei 20—30° verdunsten. Es zeigte sich dann bei irgend grösseren Mengen der Base die ganze Fläche mit einem schillernden zarten Anflug bedeckt, welcher, unter dem Mikroscop (bei 180facher Vergrösserung) gesehen, aus durchsichtigen feinen, durch Seitenzweige zusammenhängenden Krystallnadeln bestand, die in der Mitte des Gläschens dichter neben einander gelagert und mit zahlreichen kleinen Körnchen untermischt waren. Das mikroscopische Bild entsprach durchaus demjenigen, welches Helwig in seinem Buche „Das Mikroskop in der Toxikologie" auf Tafel XVI. giebt, dagegen nicht den abweichenden Abbildungen von Erhard (Neues Jahrb. f. Pharm. XXV. auf Tafel I.). Die von letzteren beobachteten Formen des regulären Systems gehören nach Zalewski, der sie bisweilen auch erhielt, nicht dem Alkaloide selbst, sondern seinen Zersetzungsproducten an.

Für den *chemischen Nachweis* musste sich der Verfasser, da specifische Reactionen für das Coniin fehlen, auf die Anwendung der allgemeinen Alkaloidreagentien beschränken. Von diesen erwiesen sich *Kaliumwismuthjodid*, das in Coniinlösungen bei $^1/_{2000}$ Verdünnung noch starken orangerother Niederschlag und bei $^1/_{6000}$ Verd. noch eben merkliche Trübung hervorruft, und die ihm wenig nachstehende *Phosphormolybdänsäure* als die empfindlichsten.

Aus 6 an Katzen und Hunden ausgeführten Versuchen, bei denen 0,2—0,5 Grm. reines, salzsaures oder schwefelsaures Coniin in Anwendung kamen, zieht nun der Verfasser bezüglich der Resorption des Giftes und bezüglich seiner Nachweisbarkeit in den verschiedenen Organen die folgenden Schlüsse: Das Coniin wird unverändert in den Kreislauf aufgenommen und der chemische Nachweis desselben beschränkt sich daher nicht auf die ersten Wege. Die Resorption erfolgt nur von der Magenschleimhaut aus, denn selbst 7 Stunden nach Einführung des Giftes konnten nur unwesentliche Spuren desselben im oberen Theil des Darms nachgewiesen werden und der Dickdarm lieferte stets negative Resultate. Bei rascherem Eintritte des Todes ging auch nichts in das Duodenum über, sondern der ganze Antheil des resorbirten Coniins blieb im Magen zurück. In forensischen Fällen ist demnach der *Magen* dasjenige Organ, welches für die chemische Analyse den meisten Erfolg verspricht; der übrige Darmtractus braucht gar nicht in Betracht gezogen zu werden. Für den chemischen Nachweis in den zweiten Wegen eignet sich am besten das *Blut*, in welchem der Verfasser, wenn das Thier nicht zu rapid endete und der Magen desselben fast leer gewesen war, die Base stets in reichlicher Menge auffand. Das Aufnahmevermögen der Leber für das Coniin ist sehr gering. Der unveränderte gebliebene Antheil des resorbirten Coniins wird

rasch durch die Nieren ausgeschieden. Spuren davon konnten schon wenige Minuten nach geschehener Vergiftung im *Harn* nachgewiesen werden, und wenn das Thier etwas länger am Leben blieb, so gelang der Nachweis des eliminirten Giftes im Harn in ausgezeichneter Weise. Eine nicht letal verlaufene Coniin-Vergiftung kann daher durch Untersuchung des Harns constatirt werden.

Bei einem Versuche zog der Verfasser auch den Einfluss der *Fäulniss* in Betracht. Es gelang ihm, das Gift in unzweideutigster Weise in Magen einen Katze nachzuweisen, die an etwa 0,4 Grm. reinem Coniin in 8 Minuten zu Grunde gegangen und deren Cadaver dann über 6 Wochen bei einer Temperatur von 12—15° R. aufbewahrt und in vollständige Verwesung übergegangen war. Das Alkaloid scheint daher der Fäulniss zu widerstehen.

17. Ranunculaceae.

Vergiftung durch Semen Staphidis agriae. — Dr. Wietfeld in Celle berichtet (Friedreich's Blätter f. gerichtl. Med. 19. Jahrg. 6 H.) einen Fall, wo einem 60jährigen, an heftigen, kolikartigen Leibschmerzen leidenden Manne auf der Apotheke statt des Grünnpulvers (Pulvis Liquiritae compositus), Grindpulver welches fast zu $^2/_3$ aus gepulverten Semina Staphidis agriae besteht, verabreicht wurde, von welchem er kurz hintereinander 2 Theelöffel voll (etwa 1—1$^1/_2$ Drachme) nahm. Nach $^1/_2$ Stunde fand Wietfeld den Pat. collabirt, pulslos, mit kalten Extremitäten, von kaltem Schweisse bedeckt, mit zusammengefallenen Gesichtszügen, schwacher Herzthätigkeit (Herzschlag 35—40), beengter, schwacher Respiration und heftigen Schmerzen in der Herzgrube. Der Leib war wenig aufgetrieben und ziemlich hart, die Zunge rein. Wietfeld verordnete Brechmittel aus Brechweinstein mit Brechwurz, später Ricinusöl und starken Kaffee. Am folgenden Morgen konnte der Kranke sein Bett gesund verlassen.

Delphinin. Cayrade (Journ. de l'Anat. et Physicl. p. 317) hat mit *Delphinin,* in mit Salzsäure versetztem Wasser gelöst, Versuche an Fröschen angestellt, aus denen er schliesst, dass Delphinin auf das Rückenmark wirkt und dessen excitomotorisches Vermögen herabsetzt, das durch nachfolgende Strychninvergiftung wieder gesteigert werden kann, und vernichtet, dass die Wirkung sich allmählich von oben nach unten ausdehnt, so dass die Reflexe zuerst von den hintern, dann von den vorderen Extremitäten, und zuletzt vom Gesichte aus nicht mehr ausgelöst werden, dass die willkührlichen Bewegungen die Reflexbewegungen überdauern und vor ihrer Vernichtung, wie dies beim Aconitin der Fall ist, uncordinirt werden, dass kleine Mengen niemals Convulsionen hervorrufen, dass das Delphinin in Lösung an der Applicationsstelle keine irritirende Action hat und dass es die Respiration herabsetzt und aufhebt, ehe die Herzthätigkeit verschwindet, die oft erst in $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden Verlangsamung zeigt.

Ranunculus acris. — Im Wiener pharmakologischen Labora-

torium würde auf Veranlassung von Apotheker Kaltenbrunner in Langenlois das destillirte Wasser von Ranunculus acris, dessen Berührung ihm einen sehr lästigen, mehrere Monate andauernden Hautausschlag gebracht hatte, zum Gegenstand von einigen Thierversuchen gemacht. Als Ergebniss ist zu betrachten, dass man es mit einem scharfen, aber höchst flüchtigen Körper zu thuen hat, dem noch narkotische Eigenschaft anhängt, ganz übereinstimmend mit den Ergebnissen der von Clarus vorgenommenen Untersuchungen von Ranunculus sceleratus. Der Grad der Flüchtigkeit dieses Principes ist schon daraus zu ersehen, dass die vom Einsender angegebene hautreizende Eigenschaft nach der kurzen Zeit, die zum Transport nöthig war, völlig verschwunden war. Ob die narkotische Wirkung, wie es nach Clarus bei Ranunc. sceleratus der Fall ist, etwa auf Anemonin zurückzuführen ist, müssen weitere, sowohl chemische als physiologische Untersuchungen lehren. (C. v. Schroff jun., Med. Jahrb. p. 82).

Actaea racemosa. — Im Med. and Surg. Reporter (June) findet sich eine Vergiftung durch 1 Drachmen von Squibbs fluid extract von Actaea racemosa, welche eine Lady als Abortivum erhielt. In weniger als 2 Stunden traten starke Schmerzen im Kopf, Rücken und Gliedern, sowie derartiger Schwindel ein, dass sie nicht aufrecht sitzen konnte; die Pupillen erweiterten sich stark und das Sehvermögen erschien sehr gestört. Während der ersten 12 Stunden nach der Darreichung bestand Nausea und Erbrechen, Prostration, Schwäche des Pulses u. s. w., welche Erscheinungen durch Anwendung von Brandy, Caffee und Stimulantien beseitigt wurden.

Nachweis des Aconitins. — Unter den werthvollen Beiträgen, die das Laboratorium Dragendorff's in Dorpat seit einer Reihe von Jahren der forensischen Chemie geliefert hat, befindet sich vom letzten Jahre auch eine Studie von Edmund Adelheim (Lit. Vzchn. Nr. 67) *über den Nachweis des Aconitins*. Der Verfasser bediente sich zur Abscheidung des Alkoloids aus den Organen und Flüssigkeiten seiner Versuchsthiere im Wesentlichen des nämlichen Verfahrens, das Zalewsky zur Isolirung des Coniins (siehe bei diesem) anwandte, mit der einzigen Modification, dass er den durch Weingeistzusatz von schleimigen Stoffen befreiten sauren Auszug nach dem Abdestilliren des Weingeistes nicht mit Benzol, sondern mit Petroleumäther ausschüttelte, da dieser von den verschiedenen zur Reinigung verwendbaren Schüttelflüssigkeiten die einzige ist, welche kein Aconitin aus saurer Lösung aufnimmt. Nach Uebersättigung des Ammoniak wurde dann das Alkaloid in Benzol übergeführt, das es beim Verdunsten gewöhnlich genügend rein hinterliess. Auch die Petroleumätherauszüge gaben bei den Versuchen häufig einen Rückstand, der sich gegen Reagention wie Aconitin verhielt. Der Verf. vermuthet, dass derselbe ein Zersetzungsproduct der Base sei, welches aus dieser bei Berührung mit organischen Gemengen entstehe, da von der reinen Base sauren Lösungen keine Spur entzogen wurde.

Zur Constatirung des Aconitins ist nach dem Verfasser der

Hauptwerth auf die chemischen Reactionen zu legen. Die physiologische Prüfnng an Fröschen schlug beim deutschen Aconitin jedesmal fehl und lieferte nur dann Resultate, wenn englisches Aconitin oder Aconitum ferox zu den Vergiftungen gedient hatten.

Bezüglich der chemischen Reactionen fand der Verfasser für deutsches und englisches Aconitin keinen Unterschied. Die Phosphorsäurereaction v. Hasselt's erwies sich ihm als unbrauchbar, viel schärfer und charakteristischer dafür die Schwefelsäurereaction. Conc. Schwefelsäure färbt sich nach dem Verfasser mit Aconitin sofort citronengelb und bei grösseren Quantitäten des Alkaloids nach 1—2 Minuten braun, sonst rothbraun. Nach einiger Zeit verblasst die braune Färbung und geht innerhalb 4—8 Stunden von den Rändern aus in Violettroth über. Der Eintritt der Violettfärbung erfolgt um so später, je mehr Aconitin zu dem Versuche dient, ihre Dauer ist aber dafür um so grösser. Die Grenze der Wahrnehmbarkeit sind 0,007 Grm. des Alkaloids. Von den allgemeinen Alkaloidreagentien erwies sich *Phosphormolybdänsäure* am empfindlichsten. Die Abscheidungsversuche des Alkaloids aus Pflanzentheilen, führten nun den Verfasser zunächst zu dem Schluss, dass deutsches und englisches Aconitin, wenn auch in den Farbenreactionen mit einander übereinstimmend und in der physiologischen Wirkung nur insofern verschieden, als alle Erscheinungen bei dem englischen, resp. Aconitum ferox, viel intensiver zu Tage treten, als bei dem Deutschen resp. Aconitum Napellus, *zwei verschiedene* Alkaloide sind. Die Thierversuche zeigten dann ferner, dass die Resorption des Giftes nur eine partielle ist, indem ein grosser Theil mit den Faeces entfernt wird. Das resorbirte Gift wird sehr bald znm grössten Theil durch die Nieren ausgeschieden, ein kleiner Theil jedoch von den Geweben zurückgehalten und nur allmälich durch den Harn eliminirt. In forensischen Fällen verspricht der Magen für die chemische Untersuchung die besten Erfolge. Zum Nachweis in den zweiten Wegen eignete sich am besten das Blut und die Nieren. Bei nicht tödtlich verlaufenen Vergiftungen verspricht die Untersuchung des Harns und der Faeces für den chemischen Nachweis guten Erfolg.

Da der Verfasser sehr kleine Quantitäten des Giftes noch nach 2 Monateo in verwesten Organen mit ziemlicher Sicherheit nachweisen konnte, so scheint der Einfluss des Verwesungsprocesses auf das Aconitin nur gering zu sein.

18. Menispermeae.

Ueber die *physiologische Wirkung des Pikrotoxins* hat Roeber eine Reihe von Thierversuchen, besonders an Fröschen angestellt und im Archiv f. Physiol. H. 1. p. 30 veröffentlicht, durch welche es möglich erscheint, das Centralorgan, auf welches dieses Gift wirkt, mit Genauigkeit festzustellen. Als Erscheinungen der Vergiftung bei Fröschen durch $1/2$—1 Ccm. einer Lösung von $1/10$ Grm.

Pikrotoxin in 25 Grm. destillirtem Wasser ergaben sich: unmittelbar Unruhe, nach 8—15 Min. Schwerfälligkeit der Bewegungen, Betäubung und Somnolenz, Zusammensinken mit eingezogenen Augen, Aufhören spontaner Bewegungen und Herabsetzung, bisweilen Vernichtung der Reflexerregbarkeit, nach weiterer 1/4 Std. mehrere rasch (alle 1/2—3/4 Min.) auf einander folgende Anfälle von Opisthotonos, wobei der Leib trommelartig auftreibt, dann grosse Aufregung, schnelles Fortschieben auf dem kugelförmigen Leibe, Halbdrehung im Kreise, die unter heftigen tonischen Krämpfen der Extremitäten und plötzlichen Abschwellen des Unterleibes bei aufgesperrtem Munde und einem laut knurrenden gedehnten Geräusche sich beendete und einem Zustande höchster Erschöpfung Platz machte, hierauf viele allgemeine Anfälle von ausgesprochenem Emprosthotonos mit den wunderlichsten Stellungen der Hinterbeine, Rückwärts- oder Seitwärtsschieben, Ueberschlagen, Kreisbewegungen, schliesslich ruckweise tetanische Streckung der Hinterextremitäten, während der Frosch sonst mit seinen dem Oberkörper gestreckt nach hinten gerichtet anliegenden Vorderextremitäten wie todt daliegt, allmählige Abnahme der Anfälle an Stärke und Ausdehnung der Intervalle, bis zu dem nach mehreren Stunden, selbst nach 2—3 Tagen erfolgenden Tode. Die Herzbewegung fand Roeber im Emprosthotonos durch Verlängerung der Diastole stark verlangsamt, das Herz mit dunklem Blute überfüllt und stark dilatirt, alle Capillaren überfüllt; die anfangs fast aufgehobene Reflexerregbarkeit war später wieder deutlich, die elektrische Reizbarkeit von Muskeln und Nerven nicht alterirt. Während dies Vergiftungsbild unverändert auch nach Zerstörung des Grosshirns eintritt, zeigen sich die Krämpfe nicht so intensiv bei Zerstörung der Lobi optici und nach Destruction des verlängerten Marks bedingt Pikrotoxin nur Coma ohne jede Spur von Convulsionen, wobei die Reflexerregbarkeit nicht vermindert und die Herzbewegung nur sehr wenig verändert ist. In Hinsicht der Wirkung auf Herz und Respiration fand Roeber, dass bei unversehrten Vagi nicht allein Verlangsamung, sondern bei jedem Krampfanfalle sogar vollständiger Stillstand des Herzens (am Ende des opisthotonischen Stadiums bisweilen 5 Min. lang) erfolgte und dass die Auftreibung des Froschleibes von Ueberfüllung der Lungen mit Luft herrührte. Nach Durchschneidung des Vagus wurde die Herzbewegung zwar verlangsamt, aber nie sistirt trotz heftigem Tetanus, auch zeigte sich keine Ueberfüllung der Lungen mit Luft. Auch nach vollständiger Lähmung der Vagusendigungen im Herzen ruft die Injection von von Pikrotoxin mässige Verlangsamung der Herzbewegungen, ebenso wie nach Durchschneidung der Vagi, doch niemals Herzstillstand hervor. Ganz gleich verhält sich die Wirkung auf das Herz bei Kaninchen. Durchschneidung des Rückenmarks nach ausgebrochenen Pikrotoxinkrämpfen bedingt Erschlaffung der unteren Extremität, während die Krämpfe in der oberen Körperhälfte mit derselben Energie fortdauern. Die im comatösen Stadium bedeutend herabgesetzte, später wieder deutlich hervorgetretene Reflexerregbarkeit

wird bis zur ursprünglichen Höhe gesteigert, wenn nach Herabsetzung derselben das Cerebellum an der Gränze der Lobi optici und Medulla durchschnitten wird. Diese Experimente lassen das Pikrotoxin als ein die gangliösen Elemente vorzugsweise, ja fast ausschliesslich, der Medulla oblongata reizendes Gift erscheinen, dessen Action sowohl die Bewegungscentren als das Vaguscentrum, endlich auch das sog. Setschenow'sche Reflexhemmungscentrum betrifft. Als Nebenwirkung erscheint ausserdem noch eine solche auf das Herz selbst, wodurch die Verlangsamung seiner Bewegungen erhöht wird.

19. Erythroxyleae.

Erythroxylon Coca. — Ueber verschiedene Präparate aus den Blättern von *Erythroxylon Coca* hat Lippmann (Lit. Vzchn. Nr. 65) Versuche an sich selbst angestellt. Warmes Infus von Cocablättern (1—15 Gm. auf 60 Wasser), mit den ausgezogenen Blättern genommen, bewirkte bei Lippman zuerst ein Gefühl von Brennen und Schärfe im Halse, Hitze und Aufgeregtheit, grössere Leichtigkeit der Bewegungen, Gefühl von Wohlsein, Störungen des Sehens (in einigen Min. verschwindend), schwache Vermehrung der Pulsfrequenz, welche Erscheinungen in 1/4 St. verschwanden; ein kalter Aufguss aus denselben Mengen Cocablätter liess die meisten Symptome minder deutlich und langsamer auftreten und steigerte die Pulsfrequenz nicht. Warmer Aufguss von 18 Gm. bedingte vorübergehende Aufregung, von leichter Prostration gefolgt, kalter Aufguss von 30 Gm. Gesichtsstörung, Kopfweh, Gefühl von Schwäche und Trägheit, kühle Extremitäten, Schweiss, Sinken des Pulses, in etwa 1/2 St. wieder zur Norm zurückkehrend. Von einem Extract der Cocablätter gaben erst 3—4 Gm. Wirkungen, die denen des schwachen Aufgusses gleich kamen; der Puls war nach 2 Gm. anfangs etwas accelerirt, dann an Zahl vermindert, in 20 Min. wieder normal. 5 Gm. gepulverte Blätter gaben kaum bemerkenswerthe Wirkung. In 2 Versuchen mit grösseren Mengen Extract soll eine heftige Neuralgia dentalis aufgetreten sein. — Mit Cocaïn experimentirte Lippmann an Kaninchen; die beobachteten Symptome, wie Convulsionen, Mydriasis, schliesslich Muskularschwäche harmoniren mit dem bereits Bekannten. Die Temperatur und der Puls sollen durch toxische Dosen Cocaïn beim Kaninchen eine Steigerung erfahren.

20. Papaveraceae.

Vergiftung durch Capita Papaveris. — A. Chevallier (Journ. de Chimie méd. Août. p. 365) lenkt die Aufmerksamkeit auf die Gefahren, die für die öffentliche Sicherheit aus dem unbeschränkten Handverkaufe der Capita Papaveris resultiren, hin, welche schon in zwei Französischen Criminalprocessen als Betäubungsmittel eine Rolle gespielt haben. In einem meist von deutschen Arbeitern bewohn-

ten Viertel (Maison blanche) soll die Unsitte bestehen, durch Mohnkopfabsude die Kinder in Schlaf zu bringen, damit die Mütter nicht in der Arbeit gestört werden. Dies soll in der Heimath der betreffenden Pariser Ausländer, die übrigens nicht genau bezeichnet ist, allgemein gebräuchlich sein, wo man jedoch *Papaver Rhoeas* statt des Gartenmohns anwende. Colin (ebendas. p. 375) theilt einen Fall mit, wo ein Decoct von 8 Mohnköpfen, das gegen Colik genommen wurde, zur Vergiftung führte und ist um so mehr für die Beschränkung des Handverkaufes, weil die Grösse und Schwere der in den Pharmacien vorräthig gehaltenen Capita Papaveris ungemein variirt, erstere von 2 bis 26 Centimeter Umfang, letztere von 2 bis 15 Gm., und weil der Gehalt von narkotischen Principien nach der Zeit der Einsammlung den bedeutendsten Schwankungen unterliegt.

Zur Casuistik der Opiumvergiftung. — Aus Amerika wird ein Fall von Opiumvergiftung durch P. J. Farnsworth (Philad. Med. und Surg. Rep., Jan. 30) mitgetheilt, wonach ein junger Mann in Clinton auf einer Apotheke statt Rhabarber (Turkey Rhubarb) aus einem Turkey Opium signirten Gefässe Opium erhielt, von welchem eine Dosis von 30 Gran natürlicherweise hochgradige Vergiftungserscheinungen herbeiführen musste, die anfangs als Unruhe, Kopfweh und nach 6 Std. unter der Form von Coma sich einstellten und welche trotz Anwendung von Belladonna und dadurch herbeigeführter Mydriasis in 11 Std. zum Tode führten. Ebendaselbst (Jan. 9) wird ein Fall von Selbstvergiftung mit Opium durch G. H. Bare mitgetheilt, der durch die Genesung nach einer äusserst hohen Gabe (10 Drachmen Opiumtinctur) merkwürdig ist und in welchem schliesslich, nachdem alle übrigen Mittel den Stillstand der Respiration nicht hatten abwenden können, zur Einleitung künstlicher Respiration geschritten werden musste. Lyons erzählt im New Orleans Journ. of Med. p. 293 die Details der Vergiftung eines fünfjährigen Mädchens, die statt schwefelsaurem Chinin schwefelsaures Morphin erhielt, und zwar 5 Gran, wovon jedoch durch künstlich provocirtes Erbrechen eine nicht unbeträchtliche Quantität wieder ausgeworfen wurde; hierauf und auf das eingeleitete ambulatory treatment scheint die Genesung besonders zurückzuführen zu sein, doch wurden auch mässige Gaben von Belladonna gegeben; die Symptome waren die gewöhnlichen der Morphinvergiftung. M'Gee (Amer. Journ. of med. Science. July p. 282) beschreibt einen Fall von Vergiftung eines 40jährigen Mannes, der $^1/_2$ Drachmen Opium in 10—12 Unzen Whisky genommen hatte, in welchem er die Genesung auf die Subcutaninjection von $^1/_4$ Gran Atropinsulfat zurückführt, doch waren auch andre Mittel (Flagellation, Magenpumpe) angewendet. E. Mason aus Wetumpka in Alabama behandelte ein 18 Monate altes Negerkind, das 25 Tropfen gewöhnliche Opiumtinctur statt Elixir paregoricum bekam, mit subcutaner Injection von Belladonnaextract (2 mal $^1/_2$ Gran) in Lösung und innerer Darreichung von Brandy mit günstigem Erfolge (Philad. medi Report. Oct. 2).

Aus Grossbritannien kommt wie immer eine grössere Menge von Opiumvergiftungen zur Kunde, woraus wir folgende hervorheben: In Lincolnshire starb ein 5 Wochen altes Kind nach 5 Tropfen Laudanum, welches ihm seine Mutter in Zuckerwasser als Schlafmittel gereicht; in *Leeds* ein etwas älteres Kind durch eine zu hohe Gabe von Washington's *Cordial.* In Liverpool (Brit. med. Journ. Dec. 18) starb ein kleines Kind durch das Verschlucken eines Stückes Opium, das ihm der an Opiumgenuss gewohnte Vater als Beschwichtigungsmittel gegeben hatte.

Aus Oesterreich hat Pick (Wien med. Presse 32) die Vergiftung eines kräftigen Mannes durch drei auf einmal genommene morphinhaltige Hustenpulver, die ein Apothekerlehrling bereitet und im Handverkaufe abgegeben hatte, beschrieben, die weiteres Interesse nicht bietet.

Immunität der Tauben gegen Opium. — S. Weir Mitchell (Amer. Journ. of Med. Sc. 37) hat eine eigenthümliche Unempfindlichkeit der Tauben gegen Opium ermittelt, bei denen 80 Tropfen Black drops innerlich angewendet und 42 Tropfen subcutan weder Stupor noch Schlafsucht noch Pupillenveränderung bedingten. Subcutane Injection von 2 Gran Morphium sulfuricum und innerliche Darreichung von 3 Gr. hatten keinen andern Effect. 227 Tropfen Blackdrops bewirkten, intern angewendet, in 1 Stunde Erbrechen, wobei mindestens die Hälfte wieder eliminirt wurde, das Thier hielt sich danach ruhig, schlief aber nicht und konnte sowohl fliegen als gehen. Auch 21 Gran Opiumpulver in Pillenform bedingten keine Intoxicationserscheinungen bei der Taube, welche am Tage zuvor 42 Tropfen Tinct. Opii acetici erhalten hatte.

Chandu als Hypnoticum. — Bekanntlich wird das zum Genusse bestimmte Opium in Indien und China in besonderer Weise präparirt und führt dann den Namen Chandu. Ein ähnliches Präparat hat Fronmüller in Fürth aus gutem Smyrnaer Opium herstellen lassen und in der Dosis von 0,06 bis 0,36 Grm. als Hypnoticum bei 50 Patienten versucht. Die dabei erzielten Resultate sind so günstig, dass das Mittel wohl in Betracht gezogen zu werden verdient, denn während in eben so vielen Fällen wie beim gewöhnlichen Opium vollkommen guter Schlaf erzielt wurde, traten Schwindel und Betäubung in wenigen Fällen auf; Hautjucken zeigte sich fast niemals und Obstipation resultirte nur in halb so viel Fällen wie nach dem gewöhnlichen Opium. Das indische Verfahren zur Darstellung des Chandu beschreibt Fronmüller folgendermassen: Zunächst wird die aus Rumexsamen und Mohnblättern bestehende äusserste Schicht der Opiumbrode entfernt. Dann werden die härteren Rindenpartien von den innern weichern Theilen getrennt, fein zerschnitten und mit Wasser in flachen eisernen Schüsseln ausgekocht, diese Flüssigkeit filtrirt, mit den innern, weichen Partien gemischt und unter stetem Rühren über Kohlenfeuer zur Extractconsistenz eingedickt. Die harzige Extractmasse wird mittelst eines Spatels herausgenommen, geknetet und wieder erwärmt, bis die Flüssigkeit ganz verdunstet ist. Die

warme Extractmasse wird in flache, blätterartige Stücke ausgezogen und sodann geröstet. Zu diesem Behufe werden die letzteren in flache Schüsseln von Thon gebracht, welche über Kohlenfeuer unter beständigem Umdrehen gehalten werden. Wenn das Extract sich aufzublähen und zu rauchen anfängt, wird die Schüssel vom Feuer entfernt und die Extractstücke gewendet. Nun wird die Röstung mit der anderen Seite wiederholt und zwar mit grosser Vorsicht, damit das Extract nicht einen brenzlichen Geruch oder Geschmack annimmt. Nach vollendeter Röstung wird dasselbe nochmals in Wasser aufgelöst und zu einer zähen, fadenziehenden Masse eingedickt, welches nun das Chandu bildet.

Narcein. — Ein sehr characteristisches und empfindliches *Reagens für Narcein* ist nach W. Stein (Journ. f. pract. Chm. Bd. 109. S. 310) das Jod. Dieses färbt nämlich *festes* Narcein blau, aber alles, was die Narceinkrystalle löst, hebt die Färbung wieder auf. Da auch der durch Kaliumzinkjodid in Narceinlösungen hervorgebrachte Niederschlag in Berührung mit freiem Jod blau wird und kein anderes Opiumalkaloid sich ähnlich verhält, so empfiehlt der Verfasser zur Nachweisung des Narceins neben anderen Substanzen, die betreffende Lösung mit Kaliumzinkjodid und einem Tropfen verdünnter Jod-Jodkaliumlösung zu versetzen. Bei einer Verdünnung von 1:2500 wird die Erscheinung noch eben hervorgerufen, wenn die Mischung mit etwas Aether geschüttelt wird.

Zur physiologischen Wirkung der Opumalkaloide. — Woldemar Baxt hat seine bereits im vorigjährigen Berichte erwähnten Studien über die physiologischen Wirkungen verschiedener Opiumalkaloide fortgesetzt und in einer grösseren Arbeit im Archiv für Anatomie und Physiologie H. 1 p. 112 publicirt. Hiernach erfolgte bei Sperlingen und anderen kleinen Vögeln nach Subcutaninjection von $^{2}/_{3}$—1 Mgm. *Porphyroxin* nach 1 Min. allgemeines Zittern, das sich alle $^{1}/_{2}$—2 Min. anfallsweise wiederholt, nach 10 Min. einem halbcomatösen Zustande Platz macht, der nach 4—8 St. verschwindet; nach doppelt so grosser Gabe geht das Zittern 3—5 Min. nach der Vergiftung in 1—3 Min. dauernde tetanische Krämpfe über, die den Tod herbeiführen. Bei Tauben erfolgen solche tetanische Anfälle erst nach 20 Mgm. in 10—15 Min. und sind erst bei noch grösseren Dosen tödtlich; bei Meerschweinchen entsteht der Tetanus nach 10—20 bei Mgm., Kaninchen muss die Dosis $^{1}/_{4}$—$^{1}/_{3}$ höher sein als bei letzteren. Die Todtenstarre tritt rasch und stark ein. — *Narkotin* wirkt dem Thebaïn und Porphyroxin analog, jedoch minder stark Convulsionen erregend und stärker sedativ. 20—40 Mgm. bedingen sofort Unruhe und Reizbarkeit, in $^{1}/_{2}$ Min. Ruhe und Abstumpfung der gewöhnlichen Reizbarkeit während 1—3 Std., worauf Rückkehr zur Norm erfolgt; die $1^{1}/_{2}$fache Dosis bedingt denselben halbcomatösen Zustand, jedoch nur 10—15 Min. anhaltend, dann Reflextetanus und endlich spontanen Tetanus, 1—2 Std. paroxystisch auftretend. Der Tod erfolgt erst bei grösseren Dosen, wo dann starker Rigor mortis sich einstellt. 0,1 Grm. und mehr Narkotin wirkt subcutan auf Kaninchen und Meerschweinchen, nicht toxisch.

— *Morphium* ruft zu 15—25 Mgm. subcutan bei Fröschen anfangs Excitation, in 6—10 Min. Herabsetzung der Reizbarkeit und nach 12—18 Min. Coma von 4—10 Stunden Dauer hervor; äussere Reize bedingen nach dem Erwachen energischere Contractionen und bei noch grösserer Dosis krankhafte Zuckungen. — 3—4 Cgm. *Narcein* subcutan injicirt, bewirken bei Fröschen unbedeutende Aufregung, in 8—15 Min. einen halbcomatösen Zustand ohne auffallende Alteration von Herzschlag und Athmung, mit Herabsetzung der Reizbarkeit, von 3- 6 Stunden Dauer; nach dem Erwecken daraus ist das Verhalten des Körpers normal. 15 Cgm. sind bei Kaninchen und Meerschweinchen wirkungslos. — Von *Codeïn* will Baxt bei Kaninchen und Meerschweinchen durch Subcutaninjection von 0,1 Grm. und mehr keine Vergiftungserscheinungen, ausser einer leichten Herabsetzung der Reizbarkeit bei letzteren, gesehen haben; bei Fröschen erst nach 0,03 Grm. unmittelbar geringe Unruhe, in 8—12 Min. Abstumpfung und ziemlich starkes Coma, 3—5 Std. lang, darauf Rückkehr zur Norm und Auslösung energischer Contractionen durch äussere Reize. Grössere Dosen bedingen rascheren Eintritt von Coma und vielfältige krampfhafte Zuckungen bei Reizen.

Auch in der Mittheilung von C. v. Schroff aus dem Wiener pharmakolog. Institute finden sich theils Versuche an Thieren, theils Selbstversuche von Krueg und Fossek mit verschiedenen Opiumbestandtheilen. Hiernach scheint der *Mekonsäure* eine geringe narkotische Wirkung zuzukommen, während Narceïn und Papaverin, auch Mekonin derselben ermangeln. *Methylmorphin* wirkte zu 1 Dgm. nicht sehr hypnotisch. (Med. Jahrb. p. 85).

Apomorphin und Chlorocodid. — Diese beiden durch Spaltung mittelst Salzsäure aus Morphin und Codeïn erhaltenen Substanzen, über welche das Referat für Pharmacie nachzusehen ist, sind von Sam. Gee (St. Bartholom. Hospit. Report. V. 125) pharmakologisch geprüft. Apomorphin ist danach ein in sehr kleinen Gaben, nämlich zu $^1/_4$ Gran innerlich und $^1/_{10}$ Gran unter die Haut gespritzt, äusserst rasch brechenerregendes Mittel, das auf den Magen nicht irritirend wirkt. Bei einzelnen, auch sehr starken Personen, kann es grosse Muskelschwäche bedingen. Das *Chlorocodid* hat in denselben Dosen auf Menschen gar keine Wirkung, ist äusserst bitter, viel bitterer als Chinin, und wirkt auf Katzen in grösseren toxisch nach Art des Codeïns. 2 Gran brachten Pupillenerweiterung und Speichelfluss hervor, allmählig injicirte $9^1/_2$ Gran führten einen Zustand von Paralyse, mit Tetanus und epileptiformen Krämpfen abwechselnd, herbei, der mit dem Tode endigte.

21. Cucurbitaceae.

Nachweis des Elaterins. — Bei Gelegenheit einer chemisch-physiologischen Untersuchung über den Fruchtsaft von Momordica Elaterium hat Köhler (N. Repertor. f. Pharm. Bd. 18. S. 596) auch Versuche über den Nachweis des Elaterins im Magen- und

Darminhalt, sowie im Harn damit vergifteter Thiere ausgeführt. Die Contenta wurden im Wasserbade eingetrocknet, mit heissem Weingeist ausgezogen, die Auszüge heiss im Wasserbadtrichter filtrirt und dann zum Syrup verdunstet. Dieser wurde mit dem 3 bis 4fachen Volumen kochenden Wassers behandelt, wobei nur etwa vorhandenes Elaterin und Fett ungelöst bleibt. Das Rückständige wurde bei 110° getrocknet, mit Petroleumäther ausgezogen und die Lösung zur Trockne gebracht. Zum Rückstande setzte man reine, mit etwas Wasser verdünnte Salzsäure, erwärmte, filtrirte nach dem Erkalten und schüttelte die saure Lösung wieder mit Petroleumäther aus, der nun das Elaterin beim Verdunsten krystallisirt hinterliess. Harn wurde nach dem Ansäuern mit etwas Salzsäure einfach zur Syrupsconsistenz eingedampft und das Elaterin mit Petroleumäther ausgeschüttelt.

Zur Constatirung des Elaterins kann, abgesehen von seinen physikalischen Eigenschaften und seinen Löslichkeitsverhältnissen, sein Verhalten gegen conc. Schwefelsäure benutzt werden, in dem es sich es sich mit blutrother Farbe löst. Beim Erwärmen geht die Färbung ins Himbeerrothe über und Wasser scheidet eine braune Substanz aus. Wird Elaterin mit Salzsäure im Wasserbade eingedampft, so färbt sich der Rückstand nach dem Waschen mit Wasser, in dem er unlöslich ist, mit conc. Schwefelsäure amarantroth.

Der Verfasser vermochte das Elaterin auf dem angeführten Wege sowohl im Erbrochenen eines mit Wurstschwarten gefütterten und mit $^1/_{10}$ Gran Elaterin vergifteteu Hundes, dem der Ductus choledochus unterbunden worden war, in der prägnantesten Weise nachzuweisen, als auch dreimal in dem Harn durch Elaterin vergifteter Kaninchen.

Bezüglich des Verhaltens des Elaterins gegen Lösungsmittel mag nach Köhlers Versuchen noch mitgetheilt werden, dass sich dasselbe in nicht zu verdünnten wässrigen Säuren, sowie in conc. Ammoniakflüssigkeit und conc. Kali- und Natronlauge löst. Aus *alkalischer* Lösung geht es leicht in Aether, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff, theilweise in Chloroform, sehr schwer in Benzol und gar nicht in Petroleumäther über, aus *saurer* leicht in Aether, Amylalkohol, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther, theilweise in Chloroform und spurweise in Benzol. Darin, dass es aus saurer Lösung vollständig durch Petroleumäther ausgeschüttelt werden kann, gleicht es unter den bekannteren giftigen alkaloitischen oder indifferenten Pflanzenstoffen nur dem Piperin und Colocynthin, von denen es leicht unterschieden werden kann.

Die differente Wirkung der verschiedenen Handelssorten von Elaterium kommt nach Köhler nicht von verschiedener Bereitung derselben her, sondern wahrscheinlich von Differenzen des Elateringehaltes des Fruchtsaftes, der im August um 0,69% (statt 4—5% des Julisaftes) und im September gar kein Elaterin enthält. Mit der Abnahme an Elaterin geht eine solche der Eiweissstoffe Hand in Hand, dagegen vermehrt sich der Gehalt an Bitterstoff,

Zucker, Chlorkalium und durch Bleizucker fällbaren organischen Säuren.

Bezüglich seiner Wirkung unterscheidet es sich vom Convolvulin, Jalapin u. a. purgirenden Substanzen dadurch, dass es auch Wirkungen auf das Nervensystem hat, und bei subcutaner Application oder bei Injection in die Venen Speichelfluss, Verlust des Bewusstseins und der Sensibilität, sowie Tod und Tetanus zur Folge hat. In diesem Falle fehlen Erbrechen und Purgiren, sowie Darmentzündung nach dem Tode. Ueberhaupt tritt die drastische Wirkung nur auf, wenn das Mittel in dem Darme selbst mit der Galle im Darmsafte in Berührung kommt; in ihres Inhaltes durch Ausdrücken beraubten und doppelt unterbundenen Darmschlingen oder in den Mastdarm gebrachtes pulverförmiges Elaterin hat weder örtliche noch entfernte Wirkung zur Folge.

22. Leguminosae.

Physostigma venenosum Balf. — Im Jahresber. für 1867 pp. 539—543 theilten wir die Resultate der Forschungen von Th. Fraser in Edinburgh und von Ebn Watson in Glasgow über die Wirkung der Calabarbohnen und ihren Antagonismus gegenüber den Venena strychnacea mit. Neuerdings hat Keyworth in Birmingham die günstige Wirkung der Calabarbohnen in einem Falle von Strychninvergiftung beim Menschen constatirt, noch dazu unter sehr ungünstigen Bedingungen. Denn es handelte sich nach der zuerst im Glasgow medical Journal publicirten Krankengeschichte, die wir dem Bulletin de Thérap. (Mars 30. p. 278) entnehmen, um eine Selbstmörderin, welche ein Päckchen Battles Vermin killer, das 3 Gran Strychnin enthielt, in Genever genommen und erst 8 Stunden nach der That zur ärztliche Behandlung kam, nachdem sie schon 1½ Stunden nach der Vergiftung heftige Convulsionen bekommen hatte. Keyworth wandte Tinctura Physostigmatis zu 30 Tropfen an, die er durch eine Zahnlücke einflösste, und sah schon 20 Minuten später einen erheblichen Nachlass der Convulsionen, weshalb er weiter alle halbe Stunde 3 mal dieselbe Menge, dann stündlich ½ Drachme und schliesslich 2stündlich 15 Tropfen der nämlichen Tinctur gab, bis ½ Unze verbraucht war. Es erfolgte Genesung, doch blieb noch 4—5 Tage Schwere in den Gliedern und ein Schwächezustand der Musculatur zurück, so dass die Vergiftete nicht stehen noch sitzen konnte.

Cytisus Laburnum. — Zur Toxikologie dieses Strauches, über dessen giftiges Alkaloid Ref. in N. Jahrbuch f. Pharm. XXXI. 1. ausführliche Mittheilungen gemacht hat, sind noch aus dem Vorjahr einige Vergiftungsfälle hervorzuheben. Besonderes Interesse als Medicinalvergiftung gewährt der Fall von Pollak (Wien. med. Presse 9. Virchow und Hirsch's Jahresber. I. 366) aus der Zeit seines Aufenthaltes in Teheran, wo ein von ihm als Diureticum verordnetes Decoct von *Cytisusblüthen* Erbrechen und Durchfall, Kühle der Extremitäten, Collapsus, Agitation und Verengung der

Pupille bei einem hydropischen Kinde hervorrief, das indess durch diese Cur von seiner Wassersucht fast ganz befreit wurde. Eine Vergiftung durch die *Samen von Cystisus Laburnum* behandelte. Graham (Med. Press and Circul. July 29. Hirsch's Beo. a. a. O.) im Cashel Woodhouse bei 16 Mädchen im Alter von 2—9 Jahren, von denen keines die Zahl der genossenen Samen angeben konnte und welche nach Anwendung von Brechmitteln und Liqu. Ammon. arom. (in einzelnen Fällen) sämmtlich genasen; die beobachteten Erscheinungen waren Erbrechen, Angst, beschleunigter und kleiner Puls, Schmerz im Epigastrium, Zucken der Gesichtsmuskeln, Augenverdrehen, kühle Haut, Neigung zu Schlaf und Stupor, die aber nicht sämmtlich bei allen Vergifteten vorkamen. Der im vorjähr. Berichte ref. Todesfall durch Benagen von Goldregenrinde ist von Wilson (Lanc. Jan. 18. p. 86. 1869) genau beschrieben worden.

Dass auch andere Cytisusarten giftig wirken können, hebt Pollak unter Anführung einer Mittheilung der Botanikers Reissek von dem unserem Goldregen sehr nahestehenden *Cytisus Weldeni* in Dalmatien hervor, welcher bei Ziegen mehrtägige Intoxication bewirken soll.

Giftige Leguminosen Australiens. — Ferd. Müller in Melbourne (Wittstein's Vierteljahrschr. 1869 H. 4. p. 561) behauptet aufs Neue die Giftigkeit von *Gastrolobium bilobum*, die von Wittstein und Fraas vor einigen Jahren in Zweifel gezogen wurde, weil Letzter darin kein Alkaloid fand, sowie *Lotus australis*, bezüglich dessen er angiebt, dass er von einzelnen Stellen im Innern (Lake Torrens) zu 3 Unzen getrocknet Schafe in 1/2 Stunde unter tetanischen Erscheinungen tödte, während von der Küste gesammeltes Kraut zu mehreren Pfunden keine Wirkung hatte. Diese letztere Angabe spricht für Fraas's Annahme, dass die betreffenden Leguminosen, zu den auch *Swainsonia* gehört, den Australischen nur durch epiphytische Parasiten, die sich an bestimmten Localitäten entwickeln, gefährlich werden.

23. Caesalpineae.

Bernatzik (Prag. Vierteljahrschr. 1868, Bd. 100 p. 239. N. Jahrb. f. Pharm. 31. 3. p. 180) unterzog die Bestandtheile des *Copaivbalsams* einer physiologischen Prüfung, welche sich an die früheren Untersuchungen des Verf. über die Bestandtheile der Cubeben anreiht, mit denen die Componenten des Copaivabalsams zwar Analogie aber auch grosse Differenzen zeigen, was weniger vom aetherischen Oel als vom Copaivaharz gilt. Was das Oleum Capaivae aethereum anlangt, so kam es auf der Höhe grösserer Gaben (16—18 Grm.) zu Brechreiz, häufigem Aufstossen, Ructus Leibschmerzen und diarrhoischen Ausleerungen; Harnbeschwerden erschienen erst in der Periode, wo die Wirkung ihren Höhepunkt erreicht hatte. Mässiges Steigen von Pulsfrequenz und Eigenwärme (nicht über 0,5° R.) und Mächtigerwerden des Pulses zeigten sich nach den ersten Dosen, während mit der stärkeren Gastrointestinal-

reizung, starke Pulsschwankung und unbedeutende Erniedrigung der Eigenwärme eintrat. Von dem Copaivaharze riefen bei einer Versuchsperson 5 Grm. Harz nach 1½ Stunden heftiges Bauchgrimmen und gleich darauf 3 flüssige Stühle hervor und nach einer weiteren gleichen Dosis nach ½ Stunde und desgleichen nach 2 Stunden entwickelte sich ein choleraähnlicher Zufall (15 Stühle und Brechanfälle in einer Nacht), der eine besondere Behandlung erheischte und mehrtägiges Unwohlsein nach sich zog. In einem anderen Falle bewirkte die Dosis von 2½ Grm, heftiges Bauchgrimmen und eine 6 Stunden später genommene sofortiges Erbrechen, Schüttelfrost, Zittern am ganzen Leibe, Kollern, Schmerz im Epigastrium bei erheblich vermehrter Harnabsonderung, und bei Fortsetzung der Versuche kam es zu Albuminurie und lebhaften Schmerzen in der Lendengegend, welche Erscheinungen, erst nach den gastrointestinalen Symptomen und dem Aufhören der Harzzufuhr auftretend, ja sogar nach dem Cessiren der Elimination der Harze und nach Besserung des Allgemeinbefindens 5 Tage anhielten. Auffallend erscheint, dass Blase und Urethra nicht viel durch die Harze irritirt wurden, wohl aber nach Einnehmen des Oels, was beim Einnehmen des Oels constant der Fall ist, Andererseits steigern die Harze entschieden, so lange nicht Albuminurie eintritt, die Harnmenge, was das Oel nicht thut. Eine Ausscheidung ungewöhnlicher Harnsäurequantitäten, wie sie Bernatzik bei der Cubebensäure beobachtete, fand nach Copaivaharz nicht statt. Aus den Wirkungsunterschieden der beiden Bestandtheile des Copaivabalsams geht hervor, dass dünnflüssige Balsamsorten (Para), weil sie mehr Oel enthalten, milder wirken müssen als dickflüssige (Maracaibo) oder durch das Alter verdickter Balsam, welches letztere auch durch Beobachtung an 2 Tripperkranken, die einen 40 Jahre alten Balsam erhielten, sich bestätigt fand. Nach dem Einnehmen von Maracaibobalsam zu 25 Grm., entsprechend 12 Grm. Copaivaharz in der kurzen Zeit von 8 Std. stellten sich bei einem Gesunden nicht so heftige Zufälle ein, wie bei den das Harz in kleineren Mengen geprüft habenden Personen.

Ueber das Verhalten des Urins nach dem Genusse des ätherischen Oels und die Art der Elimination des Oels hat Bernatzik die folgenden Erfahrungen gemacht: Der Urin war trotz reichlichem Harzgehalt anfangs klar und sedimentirte selbst nach 24stündigem Stehen nicht; das specifische Gewicht desselben stets hoch, bei Salpetersäurezusatz erfolgte unmittelbar Trübung, welche immer mehr zunahm, und nach 24 Stunden Absatz von Harnsäure in dem trüben uud braunrothen Harn, der beim Filtriren stark rosenroth färbte, worauf sich aus diesem und dem Harnsäuresediment mit Weingeist ein violettrothes Harz, hauptsächlich aus den oxydirten Oelen bestehend und mit einer geringen Menge Farbstoff, ausziehen liess. Die Menge der Harze im Urin hob sich mit steigender Dosis bis zu einer gewissen Höhe, von der sie nach dem Aussetzen des Mittels so rasch wieder fiel, dass nach 36 Stunden kaum noch Spuren nachweisbar waren. Nach dem Genusse des Copaiva-Oels

fanden sich am 1. Tage (18 Grm. Oel) 0,608 Grm., am 2. (12 Grm. Oel) 0, 714 Grm., am 3., als das Oel ausgesetzt wurde, nur 0,165, am 4. kaum noch Spuren, so dass also im Ganzen 4,96 Proc. des genommenen Oels im Urin verharzt wieder erschienen, weniger als bei einem früheren Versuche mit Cubebenöl, was aber davon herrührt, dass letzteres in kleineren Dosen genommen kein Erbrechen verursachte. Zur Entscheidung der Frage, wie viel von den verharzten Producten nach therapeutischen Dosen im Harn eliminirt werden, nahm Bernatzik zunächst 2 Grm., worauf nach 2½ Stunden 2 diarrhoische Entleerungen folgten und nach 6 Std. ein balsamisch riechender und durch Salpetersäure gleich und permanent getrübter Urin entleert wurde, während der nach 2½ Std. entleerte Harn nicht nach dem Oele roch; 1 Grm. bedingte keine Beschwerden und der zuvor schwach riechende Harn gab mit Salpetersäure keine bleibende Trübung; weitere 2 Grm., die analog den ersten wirkten, liessen wiederum erst nach 6 Std. deutlich harzhaltigen Harn abgehen. Aus dem nach diesen 5 Grm. abgesonderten Urin wurde eine (nicht ganz reine) Harzmasse von 0,31 Grm. extrahirt. — Was die Elimination des Copaivaharzes, das mit Seife eingenommen wurde, betrifft, so fanden sich im Harn, wenn nicht Erbrechen und Durchfall stattgefunden, 13 % wieder, was mit Bernatzik darauf zu beziehen ist, dass die Harzsäuren sich leicht in den alkalischen Darmsäften lösen und daher rascher als das Oel resorbirt werden, welches erst emulgirt und dann innerhalb der Verdauungswege in Harz umgewandelt werden muss. Es erklärt sich hieraus auch, dass das Copaivaharz in Folge massenhafter Resorption die oben erwähnten toxischen Wirkungen bedingen kann.

Die Veränderungen des Harns nach dem Gebrauche des Balsams selbst gehören z. Th. dem Oel, z. Th. dem Harze an. Es werden von Bernatzik als dem aetherischen Oele eigenthümliche Erscheinungen der deutliche Geruch nach dem Balsam, die Bildung eines violettrothen, in den Poren des Filters sich ablagernden harzigen Farbstoffes und die permanente Trübung des sich tief färbenden Harzes auf Zusatz von Salpetersäure, als Folge des Harzes starkes Schäumen und Persistenz des Schäumens gleich einer Seifenlösung, Trübung auf Zusatz weniger Tropfen verdünnter Essigsäure, auf Zusatz kohlensaurer Natronlösung wieder verschwindend, der relativ grössere Harzgehalt und die Fällbarkeit des Harzes aus dem alkoholischen Extracte durch Salzsäure bezeichnet. Vermehrung der Harnmenge wurde in Folge des Erbrechens und Abführens nicht constatirt. Die am 1. Tage entleerte Harnmenge entsprach ziemlich genau der beim Einnehmen des Harzes und des Oeles erhaltenen (700—800 Mgm.).

Wir gedenken auch noch der therapeutischen Versuche, welche auf Bernatziks Veranlassung von österreichischen Militärärzten mit den Bestandtheilen des Copaivbalsams, wobei Bernatzik den Harzcomplex noch in zwei Harzsäuren getrennt hatte, deren eine ein in Alkohol lösliches Kalksalz bildete, während die Kalkverbin-

dung der andern in Alkohol unlöslich war, an tripperkranken Soldaten anstellte. Es ergiebt sich daraus, dass Heilwirkung bei Gonorrhoe beiden Componenten des Balsams zukommt und dass die beiden Harzsäuren sich darin wie der Harzcomplex verhalten, dass es aber Fälle giebt, wo weder das Oel noch die Harze irgend welchen Erfolg haben. Ausserdem wurden verschiedene Balsamsorten geprüft, ein als Parabalsam bezeichneter, aus 48,2 Proc. aetherischem Oel und 40,5 Proc. einer indifferenten weichharzigen Masse bestehend, ferner „Maracaibobalsam“ mit 39,5 Proc. ätherischem Oel und 55 Proc. eines Harzgemenges, worin 1 Proc. in Alkohol nicht lösliches Harz und ein sehr alter, gleich dem Canadabalsam zäher, nur 12 Proc. Ol. Aether. enthaltender Balsam. Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass wie der Balsam selbst als solcher jedem seiner einzelnen Bestandtheile in der Therapie des Trippers vorzuziehen ist, so unter den Balsamarten die *dünnflüssigen Sorten*, weil man sie in grösseren Dosen und länger ohne Störung geben kann; von dem alten Balsam brachten Pillen, die 84 Gran des Balsams entsprechen, so heftige Darmzufälle hervor, dass von weiterer Verabreichung abgestanden werden musste. Injectionen mit dem Urine von Versuchspersonen, welche das Copaiva-Oel oder den Balsam in grossen Dosen eingenommen hatten, in die Harnröhre tripperkranker Soldaten, welche Bernatzik zu dem Zwecke vornehmen liess, um die Richtigkeit oder Unrichtigkeit der vielfach ausgesprochenen Behauptung, dass der Copaivabalsam eine directe Wirkung auf die Harnröhrenschleimhaut durch seine im Harn enthaltenen Ausscheidungsproducte übe, anstellen liess, führten zu keinem befriedigenden Resultate, ja bedingten in einigen Fällen Verschlimmerung.

c. Gifte und Arzneimittel des Thierreichs.

1. Myriapoden.

Scolopendra. — An unsere Mittheilungen über die Giftigkeit der amerikanischen Tausendfüsse im Berichte für 1867 p. 545 reiht sich ein neuer Fall, den Rounsaville aus Bluffton in Arkansas (Nashville Journ. Med. and Sury., Jan. 1868) mittheilt. Bei einem 24jährigen Manne entwickelte sich nach dem Bisse in den Arm starke Anschwellung des letzteren mit Erysipelas, dumpfem Schmerz und Nausea; der Fall verlief günstig bei äusserlicher Behandlung und innerer Darreichung von Bromkalium in etwa 6 Tagen. Auffallend ist die Ansicht Rounsaville's, dass an der geschwollenen Stelle sich eine doppelte Reihe von schwarzpunktirten Eindrücken in der Länge von 5 Zoll und 9 Linien von einander entfernt, als Folge der Eindrücke der Füsse des Scolopenders sich gefunden haben soll und dass gerade den Füssen giftige Wirkung beigelegt wird; denn nach den bisherigen Untersuchungen über den Giftaparate der Myriapoden befindet sich dieser an den

Kauwerkzeugen und zwar an der Basis der Mandibeln, deren Einwirkung bei wiederholtem Bisse die punktförmigen Extravasate viel eher hervorrufen konnte als das Einsinken der Füsse.

2. Arachniden.

Mygale. — A. v. Frantzius (Virchow's Arch. Bd. 47. H. 2. p. 235) macht Mittheilungen über eine bisher unbeschriebene Mygale-Art aus Costarica, die zu den Minirspinnen gehört und von den Eingeborenen nur Araña picacaballo genannt wird. Diese soll namentlich dem Vieh durch ihre giftigen Bisse gefährlich werden, aber auch bei Menschen sehr heftige Schmerzen hervorrufen können. Letztere werden meist am Fusse gebissen, doch berichtet Frantzius von 2 Fällen, wo die Verletzung das männliche Glied betraf. Die Spinne scheint nur zu beissen, wenn sie durch unsanfte Berührung gereizt wird. Salmiakgeist ist das beste, natürlich äusserlich anzuwendende Antidot, doch werden auch andre scharfe Flüssigkeiten benutzt. Das Gift wirkt nur local, unterscheidet sich aber nach Frantzius vom Bienen- und Wespengifte durch das Fehlen jedes bedeutenden Transsudates bei der Verletzung und die Tendenz, das Exsudat an der Oberfläche des Hautgewebes auszuscheiden, sowie durch die langanhaltende Entzündung, welche es hervorruft.

3. Amphibien.

Phyllobates melanorhinus. — Ueber eine Kröte, deren sich die Indianer in Neu-Granada zur Vergiftung ihrer Pfeile bedienen, hat Duméril in der Sitzung vom 21. Juni 1869 der Academie des Sciences eine Note von Escobar in Medellin (Provinz Antiquio von Neu-Granada) überreicht. Es scheint sich um *Phyllobates melanorhinus* zu handeln, eine Kröte von orangerother Farbe, von der eine Varietät eine schwarze Unterfläche besitzt. Das Gift wird von der Rückenfläche geliefert und scheint nur im Moment der Secretion vollkommen gut zu sein. Um die Secretion zu veranlassen, wird ein kleiner hölzerner Spatel in den Mund des Thieres gesteckt, um demselben heftige Schmerzen, nicht aber rasch den Tod zu verursachen, und unter dem Einflusse dieser Schmerzen bedeckt sich der ganze Rücken des Thieres mit einer weissen, milchigen, klebrigen Flüssigkeit, mit welcher sofort die Pfeilspitze überzogen wird. Eine beträchtliche Menge Secret erhält man, falls das Thier nicht bei der ersten Operation stirbt, durch Einführen eines spitzen Instruments in eine der hinteren Extremitäten oder durch Einwirkung mässiger Hitze am offenen Feuer. Das Gift kann grosse Thiere, wie Jaguare, und selbst Menschen tödten und scheint Thierversuchen zufolge die Motilität wie das Curare zu afficiren und keine eigentliche Narkose zu bedingen. Es werden durch diese Mittheilung (Comptes rend. LXVIII. 25. p. 1488)

ältere Angaben von Roulin (Rev. des deuxmondes. 1835. IV. 4. 187) bestätigt.

4. Reptilien.

Ueber den Giftapparat der Schlangen, insbesondere über den der Gattung Calophis. — Von grossem Interesse für die Naturgeschichte der giftigen Schlangen ist eine grössere Arbeit von Dr. Ad. Bernh. Meyer (Berl. Mon. Ber. Acad. März 193). Bekanntlich unterscheiden sich die giftigen Schlangen von den ungiftigen nicht allein dadurch, dass ihr Mundsecret eine andere Beschaffenheit hat, sondern es zeigen die Schädelknochen, die Zähne und die drüsigen Organe in ihrem Bau höchst bedeutende Differenzen. Es ist keinem Zweifel unterworfen, dass Schlangen mit durchbohrten Zähnen im Oberkiefer giftig sind, aber neben solchen kommen viele Schlangen mit gefurchten, aber nicht durchbohrten Zähnen vor, über deren Giftigkeit die Ansichten getheilt sind. Manche besitzen gefurchte Zähne im hinteren Theile des Oberkiefers, mit denen eine grössere Drüse mit gesondertem Ausführungsgange zu demselben im Zusammenhange steht; so Dipsas annulata, Homalopsis monilis Kuhl (Coluber monilis L.) aus Java, aber diese Drüsen sind nach Meyer bei Dipsas annulata gewöhnliche Speicheldrüsen und jedenfalls ist die Javanische Homalopsis nach Untersuchungen von Smith, Schlegel, Owen ebenfalls nicht mit Giftdrüsen versehen. Meyer hat überhaupt bei keiner Schlange mit gefurchten Zähnen Giftdrüsen ermitteln können und stellt dieselben deshalb zu den ungiftigen. Was den Bau der Giftdrüsen anlangt, so erscheinen diese überall durch Bindegewebszüge in röhrenförmige Abschnitte getheilt von grösserem oder geringerem Caliber, deren Lumen durch Vorsprünge der Wandungen im Innern wieder durch einige Fächer senkrecht zur Axe der Röhre abgegrenzt ist; in dieser Röhre liegt die Drüsensubstanz, jedoch so dass sie innerhalb einer Röhre ein continuirliches Ganze bildet. Bisweilen stehen die Längsaxen der die Drüsen durchsetzenden Röhren nicht parallel, sondern in einem spitzen oder stumpfen Winkel oder selbst senkrecht zu der Längsaxe der Drüse selbst. So bei *Naja Haje L.* und *tripudians*, *Elaps corallinus* und *lemniscatus*, *Bungarus fasciatus*, *Haplocephalus curtus* und *Pelamys bicolor*. Bei einigen Drüsen ist ausser dieser Abtheilung in Röhren noch eine in grössere Lappen vorhanden, die sich mehr oder minder von einander sondern lassen, so bei Bothrops atrox und Lachesis muta, wo die perlschnurartig ein- und ausgebuchteten Röhren oft abgeplattet oder mehr oder weniger eckig in diesen Lappen liegen und am unteren Rande des Organs allmählig den gemeinsamen Ausführungsgang bilden, der bei Elaps corallinus aus den Röhren der Mitte entsteht. Auch die Viperndrüse (Drüse von Pelias Berus) hat einen röhrigen Bau und das Parenchym derselben besteht (nach einem frischen Präparate) aus glashellen neben einander liegenden und hier und da gegen einander abgeplatteten zel-

ligen Elementen, angeordnet in acinösen, von Bindegewebe umgebenen und von Capillaren reichlich umspülten Complexen, bedeckt oder umgeben von feinen schwach contourirten Körnern, welche Molecularbewegung zeigen und auch im ausgepressten Secrete in grosser Anzahl vorhanden sind. Exquisit röhrenförmigen Bau zeigt die eigenthümliche Giftdrüse von *Causus rhombeatus*, die ganz verschieden von den anderen, über den Nacken bis auf den Rücken herabreicht, an Länge etwa dem sechsten Theile des Thieres gleichkommend; hier sind die Röhren spitzwinklig zur Längsaxe gestellt, vereinigen sich zu Aesten und sammeln sich seitwärts in 2 Hauptbündel, deren Stämme allmählich zusammentreten und den gemeinschaftlichen Giftausführungsgang bilden. Viel merkwürdiger als die Lage der Drüsen bei Causus ist die zuerst von Meyer ermittelte bei *Callophis intestinalis* und *bivirgatus Schlegel-Boie* (*Elaps. intestinalis* und *bivirgatus* Wagler), indem hier die beiden Drüsen innerhalb der Visceralhöhle als langgestreckte tiefgelb gefärbte Organe dicht neben einander liegen, und zwar nicht wie bei Causus direct unter der Haut über der Musculatur der Rippen, sondern auch unterhalb der Rippen und der Musculatur in der Bauchhöhle vor dem Herzen; diese Drüsen erreichen die Länge von $1/4$ bis $1/2$ des ganzen Thieres. Dieselben sind wie bei Causus von quergestreiften Muskeln umgeben, die nur an der Umhüllungshaut inseriren; ihre Structur ist wie bei Causus und wie bei dieser sind auch besondre grosse Speicheldrüsen hinter dem Auge vorhanden. Der Ausführungsgang der Giftdrüse zeigt vor seiner Ausbreitung über den Giftzahn bei seiner Krümmung nach oben eine sehr starke kuglige Anschwellung. Die Giftigkeit von Callophis intestinalis wird durch Russel verbürgt. Keine andere Elaps-Art aus America, Australien und Africa besitzt die Drüsen der genannten beiden Arten und von den Asiatischen hat sie Elaps calligaster nicht; die im anatomischen Verhalten des Schädels von den als Callophis (mit 13 Schuppen) abgetrennten Species, die sich mehr an Naja anschliessen, während Elaps calligaster sich Bungarus nähert, Abweichungen zeigt; ob die übrigen in Ostindien einheimischen Callophis-Arten sie haben, müssen weitere Untersuchungen lehren. Callophis maculiceps besitzt sie nicht.

Wirkung des Giftes von Naja. — Mit dem Gifte der *Cobra-di-capella*, das von Shortt in Madras herrührte, hat Vulpian (Arch. de Physiol. 1. 123) an Fröschen, Kaninchen und Ratten experimentirt. Die Versuche lehren, dass das Gift nach und nach die Thätigkeit des Nervencentra lähmt und einen Zustand von Somnolenz herbeiführt. Bei Fröschen gleichen die Erscheinungen einigermassen den durch Curare bedingten, sind aber minder energisch; die Leitungsfähigkeit der motorischen Nerven erlischt vor der Muskelcontractilität. Das Herz pulsirt noch einige Zeit nach dem Tode, während die Lymphherzen schon ziemlich früh stillstehen. Im Blute fand Vulpian nicht die von Halford gefundenen molecularen Körperchen. Auch von der Schleimhaut des Tractus aus wird von den Fröschen das Gift resorbirt.

Antidot gegen Schlangengift. — Bekanntlich ist *Liquor Ammonii causticus* in verschiedenen Präparaten ein altes Gegengift bei Intoxication durch den Biss giftiger Schlangen, das namentlich in tropischen Gegenden noch jetzt nicht selten Anwendung findet. So ist z. B. in Ostindien in der Präsidentschaft Bombay Vorschrift, auf jeder Polizeistation Liquor Ammoniae fortis vorräthig zu halten und bei vorkommenden Fällen von Schlangenbiss nach einer gegebenen Vorschrift zu verwenden, welche die Dosen für verschiedene Lebensalter angiebt. Ein Erwachsener erhält 35 Tropfen in einem Weinglas voll Wasser, für das Alter von 12—15 Jahren werden 20—25 Tropfen in 1/2 Weinglas verordnet, für jüngere Personen entsprechend weniger. In anderer Weise hat neuerdings Prof. Halford in Melbourne von dem Ammoniak Gebrauch gemacht, nämlich, indem er Lösungen direct in das Blut einspritzte, was er zuerst bei Thieren mit höchst günstigem Erfolge ausführte, dann aber auch bei einem von einer Schlange gebissenen und höchst schwer ergriffenen Manne, der in Folge dieses Verfahrens gerettet zu sein scheint. Die Ammoniaklösung, welche Halford mit einer gewöhnlichen Spritze zur hypodermatischen Injection in die blossgelegte Vena radialis brachte, besteht aus einem Th. Liquor Ammonii und 2 Theilen Wasser. Ob der Heileffect auf einer Hemmung der Zellenwucherung im Blute, wie Halford annimmt (vgl. Jahresber. f. 1867 p. 544) oder auf den allgemein erregenden Eigenschaften der Ammoniakpräparate beruht, was Ref. für wahrscheinlicher hält, mag dahingestellt bleiben (Pharm. Journ. March p. 547).

5. Säugethiere.

Wurstgift. — Eine sehr gute kritische Zusammenstellung der bisherigen Angaben über das Wurstgift und die Wurstvergiftung hat Müller (Minden) in einer Reihe von Nummern der Deutschen Klinik (35. 37. 39. 40. u. s. w.) gegeben. Neue Fälle, im Königreich Württemberg beobachtet, hat E. Josenhans in Merklingen (Württemb. med. Corr.-Bl. 18) zwei veröffentlicht, daunter den, wie es scheint, durch plötzliches Lungenödem tödtlich geendigten Fall einer 38-jährigen Frau; die Erscheinungen (Störungen des Sehvermögens, des Schlingens, Heiserkeit und Pupillenerweiterung) wichen bei ihr und der miterkrankten Magd, deren Krankheit sich von dem Genusse derselben 6 Wochen alten Hirnleberwurst ableitete, von dem gewöhnlichen Intoxicationsbilde nicht ab.

Fäulnissstoffe. — Neben dem Dorpater von Bergmann und Dragendorff studirten, später von Ersterem und Schmiedeberg rein dargestellten *Sepsin* scheint nach den Untersuchungen von Zuelzer und Sonnenschein (Berl. klin. Wchschr. 12. p. 121) in putriden Flüssigkeiten, die durch 5—8 wöchentliche Maceration von Muskelfleisch bei erhöheter Temperatur gewonnen werden, noch ein zweites Alkaloid zu existiren, das mikroskopische zarte nadelförmige Krystalle bildet, mit Phosphormolybdänsäure einen starken, gelblichen, flockigen, mit Platinchlorid einen bräun-

lich gelblichen, rasch sich zusammenballenden, mit Goldchlorid einen gelblichen, krystallinisch werdenden, mit Jodlösung einen kermesbraunen, mit Sublimat einen starken käsigen weissen Niederschlag gibt und von Tanninlösung weissflockig gefällt wird. Dieses Alkaloid soll in geringen Mengen, in Wasser gelöst auf die Augenbindehaut gebracht bei Katzen und Kaninchen 3—4stündige Pupillenerweiterung und zu etwa 1 Mgm, gelöst in die Jugularis gebracht erhebliches Steigen der Zahl der Herzschläge und absoluten Stillstand des Darms bewirken, so dass es Analogien mit dem Atropin in chemischer und toxischer Beziehung und mit dem Wurstgift bezüglich seiner Wirkung darzubieten scheint. Das zur Darstellung des Alkaloids befolgte Verfahren bestand zunächst darin, dass 1000 Grm. der abgegossenen neutral reagirenden putriden Flüssigkeit mit 1 Grm. Oxalsäure zu stark saurer Reaction versetzt, bis zur Syrupsdicke eingedampft und mit dem doppelten Gewichte stärksten Alkohols mehrfach in der Wärme ausgezogen, die gemischten Auszüge nach dem Erkalten filtrirt, das Filtrat mit Wasser angerührt und nach einigem Stehenlassen durch ein benetztes Filter gelassen, dann die Flüssigkeit über Schwefelsäure verdunsten gelassen wurde. Dann wurde der Rückstand mit kaltem absoluten Alkohol angerührt, nochmals filtrirt und nach Verdunsten des Alkohols der noch saure Rückstand mit Aether geschüttelt, der überstehende Aether nach dem Absetzen abpipettirt und das Schütteln so lange wiederholt, bis der Aether keine färbenden Stoffe mehr aufnahm. Hierauf wurde der so gereinigte Rückstand bei 30° C. zur Trockne verdampft, mit Kalilauge etwas im Ueberschusse versetzt und mit Aether mehrfach geschüttelt, nach einigem Stehen die ätherische Flüssigkeit abgenommen und unter dem Exsiccator spontaner Verdunstung überlassen, wodurch der stark alkalisch reagirende, in oben bezeichneter Weise krystallinische, jedoch noch mit schmierig bräunlicher Masse verunreinigte Niederschlag erhalten wurde.

c. Allgemeine toxicologische Studien.

1) *Nachweis der Alkaloide.* — A. Hilger (Lit. Verz. N. 76) hat Untersuchungen über die Jodverbindungen der Alkaloide ausgeführt mit besonderer Rücksichtnahme auf deren Brauchbarkeit für den Nachweis dieser Pflanzenstoffe. Insbesondere waren es die durch Jod-Jodkalium in der Auflösungen der Alkaloide sich erzeugenden Niederschläge, denen der Verf. seine Aufmerksamkeit zuwandte. Diese Niederschläge entstehen bekanntlich sowohl in neutralen, als in schwach sauren und schwach alkalischen Lösungen und werden zum Theil bei längerem Stehen unter der Fällungsflüssigkeit krystallinisch. Nach den Beobachtungen des Verf. findet dieser Uebergang in den krysallinischen Zutand in *sauren* Lösungen weitaus am raschesten statt; besonders auffallend zeigte sich der günstige Einfluss der Säure beim Morphin und auch beim

zu trocknen, findet Bräunung statt. Wird die ursprüngliche Lösung (statt mit Kohlensäure zur Befreiung von Baryt behandelt zu werden) sorgfältig mit Schwefelsäure neutralisirt, von schwefelsaurem Baryt abfiltrirt und an einem warmen Orte sorgfältig abgedampft, der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst, so bleibt nach Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure eine sehr bald krystallinisch werdende syrupöse Masse oder eine an der Luft zerfliessende Krystallmasse, die, wenn sie etwas gefärbt ist, in Wasser gelöst und mit gereinigter Thierkohle entfärbt wird, bei stärkerer Bräunung mit Kaliumquecksilberjodid gefällt werden muss. Diese umständliche Methode konnte durch keine einfachre ersetzt werden, obschon sie nur geringe Ausbeute liefert (0,7—0,8 Gm. Muscarin aus mehr als 2 Pfund consistenten Extracts); auch ist Phosphormolybdänsäure, welche das Alkaloid nur aus sehr reinen Lösungen fällt, und Tannin, weil die Fällung nur sehr unvollkommen ist, nicht brauchbar.

Vielleicht ist die Ausbeute stärker, wenn man, statt ein Extract aus frischem Pilzsaft zu bereiten, die Pilze bei mässiger Wärme trocknet, pulvert, mit starkem Alkohol wiederholt extrahirt, die alkoholischen Auszüge verdampft, das Residuum in Wasser löst, und durch Filtriren das Fett entfernt, wobei man nach Behandeln mit Bleiessig und Ammoniak und Entfernung des Bleiüberschusses mit Schwefelsäure eine zur Ausfällung mit Kaliumquecksilberjodid geeignete Flüssigkeit erhält. Aus 30 Gm. gepulverter, dreissigjähriger Schwämme wurden auf diese Weise 0,006 reines trocknes schwefelsaures Muscarin gewonnen.

Ueber die Eigenschaften des Muscarins und seiner Salze dürfte Folgendes mitzutheilen sein: Das Muscarin bildet an der Luft eine geruch- und geschmacklose, stark alkalisch reagirende, farblose, syrupöse Masse, die in Aether nicht, in Chloroform sehr wenig, in Wasser und absolutem Alkohol dagegen leicht löslich ist und beim Stehen über Schwefelsäure allmälig krystallisirt, jedoch an der Luft wieder zerfliesst. Die trockne krystallinische Masse wird beim Erhitzen flüssig, bräunt sich bei 80°, wird über 100° fest, schmilzt bei stärkerem Erwärmen ebenfalls unter Entwicklung eines tabaksähnlichen Geruches und verbrennt, ohne zu sublimiren. Kochen mit verdünnter Kalilösung oder Schwefelsäure verändert das Muscarin nicht. Mit feuchtem Kalihydrat erhitzt, entwickelt sich anfangs schwacher Geruch nach verbranntem Leim, bei weiterem Erhitzen ein eigenthümlich fischähnlicher Geruch, schliesslich entwickelt sich reichlich Ammoniak. Es ist eine sehr starke Base, fällt Kupfer- und Eisenoxyd aus ihren Lösungen, bildet mit Kohlensäure eine Verbindung, die selbst beim Eindampfen in mässiger Wärme nur theilweise zersetzt wird, und mit Schwefelsäure ein krystallinisches, leicht zerfliessliches, in absolutem Alkohol in jedem Verhältnisse lösliches Salz, das beim Erhitzen gegen 100° sich leicht, bei 130° mehr bräunt, bei 150—160° einen brenzlichen Geruch entwickelt, weiter erhitzt, unter Schwärzung und tabaksähnlichem Geruche schmilzt. Conc. Schwefelsäure für sich

und *Sulfat von Methylatropin*, ebenso *Aethylatropin* wirken danach auf den Sympathicus in gleicher Weise, nicht aber auf die Cerebrospinalnerven. Während Atropin paralysirend auf die motorischen und sensibeln Nerven und ausserdem stimulirend auf das Rückenmark wirkt, fehlt die letztere Action dem *Methyl-* und *Aethylatropin*, dagegen wirken diese bedeutend stärker lähmend als das Atropin und sind auf kleinere Thiere in viel geringeren Dosen als das Atropin tödtlich. *Coniin* und *Methylconiin* stehen einander in Wirkung und Giftigkeit sehr nahe; sie bedingen bei Kaninchen Steifigkeit der Extremitäten, woraus Motilitätsstörung resultirt, spasmodische Anfälle, deutliche Steigerung der Reflexaction, allmählich zunehmende Paralyse mit Abnahme und späterem Verschwinden der Reflexerregbarkeit und schliesslich Erstickung, während sie bei Fröschen nur eine Lähmung der Nervenendigungen hervorbringen. *Dimethylconiinsalze* weichen in ihrer Wirkung ab, wirken schwächer, bedingen niemals Convulsionen, und nicht nur bei Fröschen, sondern auch bei Kaninchen Lähmung der motorischen Nervenendigungen. Ueber *Aethylconiin* und *Diaethylconiin* haben auch L. Pélissard, F. Jolyet und André Cahours (Compt. rend. 149) gleichzeitig Versuche angestellt, deren Resultat ist, dass diese Stoffe weit minder intensiv lähmend wirken als Coniin und nur vorübergehende Lähmung der peripherischen Nerven bedingen. Das Diäthylconiinjodür ist schwächer als das Aethylconiin und auch wie das Fraser'sche Dimethylconiin, soll aber, wie das Coniin, Lähmung der Vagi herbeiführen. Fraser und Brown geben diese minder starke Action der Aethylbasen gegenüber den Methylbasen als auch den übrigen von ihnen untersuchten Verbindungen zukommend an und erklären sie durch langsamere Resorption der ersteren.

Richardson (Med. Times. Dcb. 11) weist auf die Analogie der Wirkung der Alkoholreiche und auf den Umstand hin, dass Methylalkohol schwächer, dagegen die höheren Glieder der Reihe: Butyl-, Amyl- und Capryl-Alkohol viel intensiver als Aethyl-Alkohol wirken, Butylalkohol um $^1/_5$ schwächer als Amylalkohol, Caprylalkohol stärker als dieser. Bezüglich der toxischen Wirkung der drei wichtigsten Glieder der Alkokolreiche, Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, ist das Verhältniss schon vor mehreren Jahren (vergl. Ber. für 1864) von Cros dargethan. Der grössere Kohlenstoffreichthum und die geringere Löslichkeit in Wasser, welche den schweren Alkoholen zukommt, hindern ohne Zweifel ihre Verbrennung im Organismus und ihre Elimination.

3. *Ueber den Uebergang verschiedener Salze in die thierischen Gewebe.* — Bence Jones (Journ. de Pharm. et de Chim. Oct. 1860. p. 261) hat eine Reihe von Versuchen über den Uebergang von *Rubidiumchlorür*, *Caesiumchlorür*, *Thalliumsulfat* und *Strontiumchlorür* in die Gewebe des Thierkörpers angestellt. Von Chlorrubidium lässt sich spectralanalytisch $^1/_{1600}$ Gran in Wasser und $^1/_{8000}$ im Urin erkennen; von Chlorcaesium $^1/_{125000}$ Gran in Wasser und $^1/_{52500}$ im Urin. Rubidium wurde weder im Urin noch

mittelbar, bei kleineren Gaben selbst auf $^1/_{40}$ Mgm. später, sistirt werden, und zwar in der Diastole, wobei jedoch die Reizbarkeit durch mechanische oder elektrische Reize noch Stunden lang erhalten bleibt. Bei Menschen rufen 3—5 Mgm. regelmässig in 3—5 Minuten eine Steigerung der Pulsfrequenz hervor, erst 5 Mgm. Myosis und träges Reagiren der Pupille, ausserdem Störungen der Accomodation profusen Speichelfluss, beträchtlichen Blutandrang zum Kopfe, Röthung des Gesichtes, Schweiss, zuerst an der Stirn, dann allgemein, Schwindelgefühl, geringe Beklemmung und Beängstigung, Kneifen und Kollern im Leibe, und Schwere im Kopfe.

Es schliesst sich an die Versuche ein Capitel über die Verhältnisse der Wirkung des Muscarins zu der Pilzvergiftung, worin der Verfasser den Nachweis zu liefern bestrebt ist, dass sämmtliche Pilzvergiftungen recht gut durch einen Stoff und zwar durch das Muscarin hervorgerufen werden könnten. Dieser Theil des von Schmiedeberg und Koppe herausgegebenen Buches scheint uns minder begründet, weil es doch zweifelhaft bleibt, dass das Muscarin im Stande sei, die bekannten Delirien u. s. w. hervorzubringen, die bei Fliegenpilzvergiftungen — und zwar keineswegs allein in älteren Fällen, wie der Verfasser meint, — oder bei den Kamtschadalen so häufig zur Beobachtung gelangten.

Interessanter als die auf nicht ganz genügendes Material gegründeten Deductionen über die Identität aller Pilzgifte und Pilzvergiftungen erscheint die durch exacte Versuche eruirte antagonistische Wirkung des Atropins, das nicht allein die Wirkung auf Herz und Respiration, sondern auch den Ptyalismus, die Darmsymptome, die Myosis beseitigt, wenn es nachträglich in kleinen Mengen injicirt wird und allen Vergiftungssymptomen vorbeugt, wenn dies vorher geschieht. Es dürfte deshalb, wenn die Fliegenpilzvergiftung wirklich allein durch Muscarin bedingt ist, diese Substanz der Anwendung sich verlohnen, zumal weil Jodkalium und Tannin wegen ihres oben angegebenen Verhaltens gegen Muscarinlösungen nicht als chemische Antidote brauchbar sind.

2. Colchicaceae.

Colchicin. — Ueber die physiologische Wirkung des Colchicins hat Jolyet (Gaz. méd. de Paris. Aug. 11. 1869) in neuerer Zeit Versuche an Fröschen angestellt, die noch von grösserem Interesse sein würden, wenn sie mit einem zuverlässigen, reinen Präparate ausgeführt wären. Dieses ist aber nicht der Fall, da sich Jolyet, trotzdem er selbst erwähnt, dass drei verschiedene Sorten Colchicin im Handel vorkommen, einer billigen Handelswaare von Fontaine in Paris bediente. Dieses Präparat rief in der Dosis von $^1/_2$—1 Decigrm. in wässriger Lösung (1 : 4) bei Fröschen, denen es subcutan applicirt wurde, innerhalb 8—15 Min. nach Art des Strychnins allgemeinen, von öfters wiederkehrenden fibrillären Zuckungen gefolgten, sich in Intervallen von $^1/_2$ Stunde wiederholenden Tetanus hervor, der mit abnorm gesteigerter Reflexerregbarkeit verbun-

4) *Uebergang von Giften in den Foetus.* — J. Cloüet jun. (Journ. de Chim. méd. Juillet. p. 309) konnte in der Leber einer durch Selbstvergiftung mit Zündhölzchen zu Grunde gegangenen schwangeren Frau phosphorige Säure mit Sicherheit nachweisen, dagegen misslang der Nachweis dieser Säure in der Leber des Foetus,. der sich im Uterus befand, doch wurde darin Phosphorsäure entdeckt. Die Foetus trächtiger Kaninchen zeigten, wenn letztere Kupfersalze in verschiedenen Zwischenräumen mit dem Futter erhalten hatten und nach einiger Zeit getödtet waren, stets Kupfergehalt und zwar einen nicht grösseren in der Leber als in gleichen Gewichtsmengen Muskelfleisch. Ob es erlaubt ist, hieraus auf das Nichtstattfinden einer Giftdeposition im Fötus zu schliessen, müssen fernere Versuche lehren.

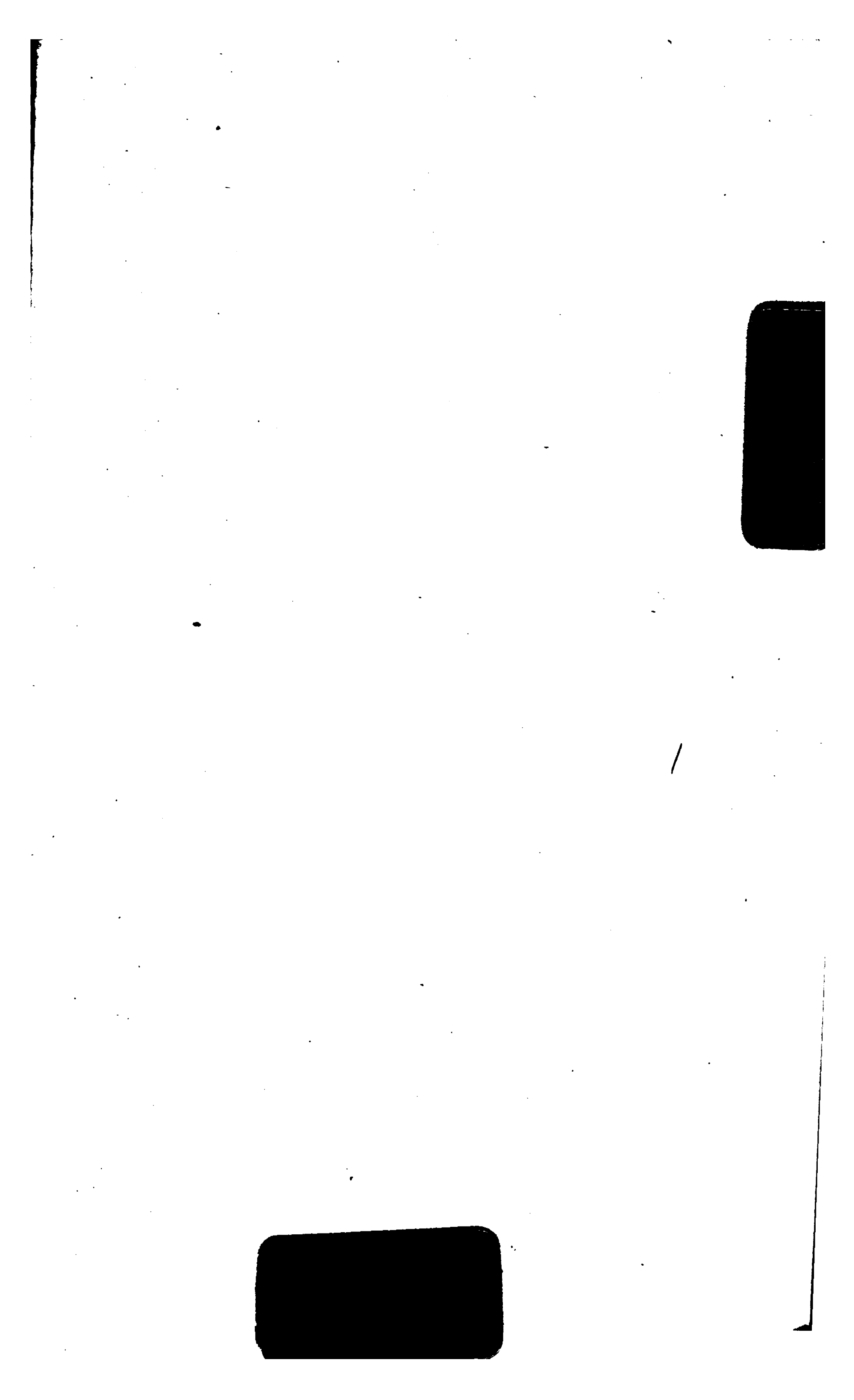
5) *Berichte über die Leistungen pharmakologischer Institute.* — Einen Bericht über die Leistungen des Wiener pharmakologischen Instituts im Sommersemester 1868 hat C. v. Schroff jun. erstattet. Die interessantesten Facta daraus sind im speciellen Berichte unter Loganiaceae, Boragineae, Ranunculaceae und Papaveraceae mitgetheilt.

6) *Untersuchungen über Pfeilgifte.* — Eine sehr umfangreiche Abhandlnng von Valentin (Arch. für Physiol. Bd. I. p. 455, Bd. II. H. 11 u. 12) behandelt Untersuchungen über Pfeilgifte, wobei Arten von Curare (1 aus Venezuela, 4 aus Guyana und eine minder wirksame und wahrscheinlich verfälschte unbekannten Ursprungs), der flüssige Saft von Antiaris toxicaria, die durch Eindickung desselben erhaltene Masse, eine zweite als Upas Antiar bezeichnete Substanz vom Anfang dieses Jahrhunderts, ferner Harz von einem Javanischen Giftpfeile, Antiarin, Pfeilgifte der Wilden am Para, der Buschmann-Hottentotten und der Basutos, endlich eine weisse krystallisirte Masse aus einem von einer Euphorbiacee herstammenden sudanischen Pfeilgifte in Anwendung kommen. Als Versuchsthiere bei Valentin's auf die Erforschung feinerer Verhältnisse gerichteten Experimenten dienten ausschliesslich Frösche, um die Effecte der Respirationsstörungen zu vermeiden. Titrirte wässrige Curarelösungen wurden wegen der in wenigen Tagen erfolgenden Trübung und Schwächung der Wirksamkeit nicht benutzt. Bei Einführung von Curaresplittern unter die Haut hängt die Grössę des Erfolges auch von der Stelle, die das Gift bei der Aufbewahrung einnahm, ab, indem der Luft exponirte oberflächliche Stücke weniger gut als tiefere wirken. Das Gift von Para wirkt analog, aber stärker als Curare.

I. Namen-Register.

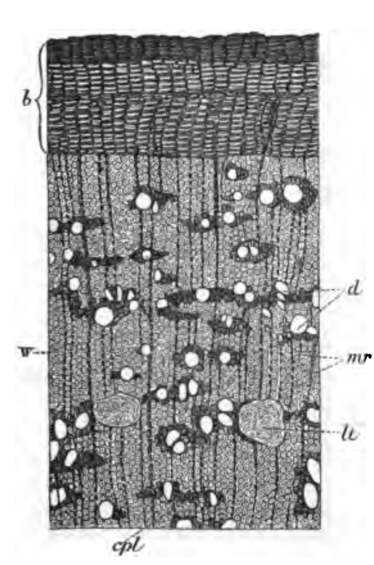
II. Sach-Register.

Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. A. Huth in Göttingen.

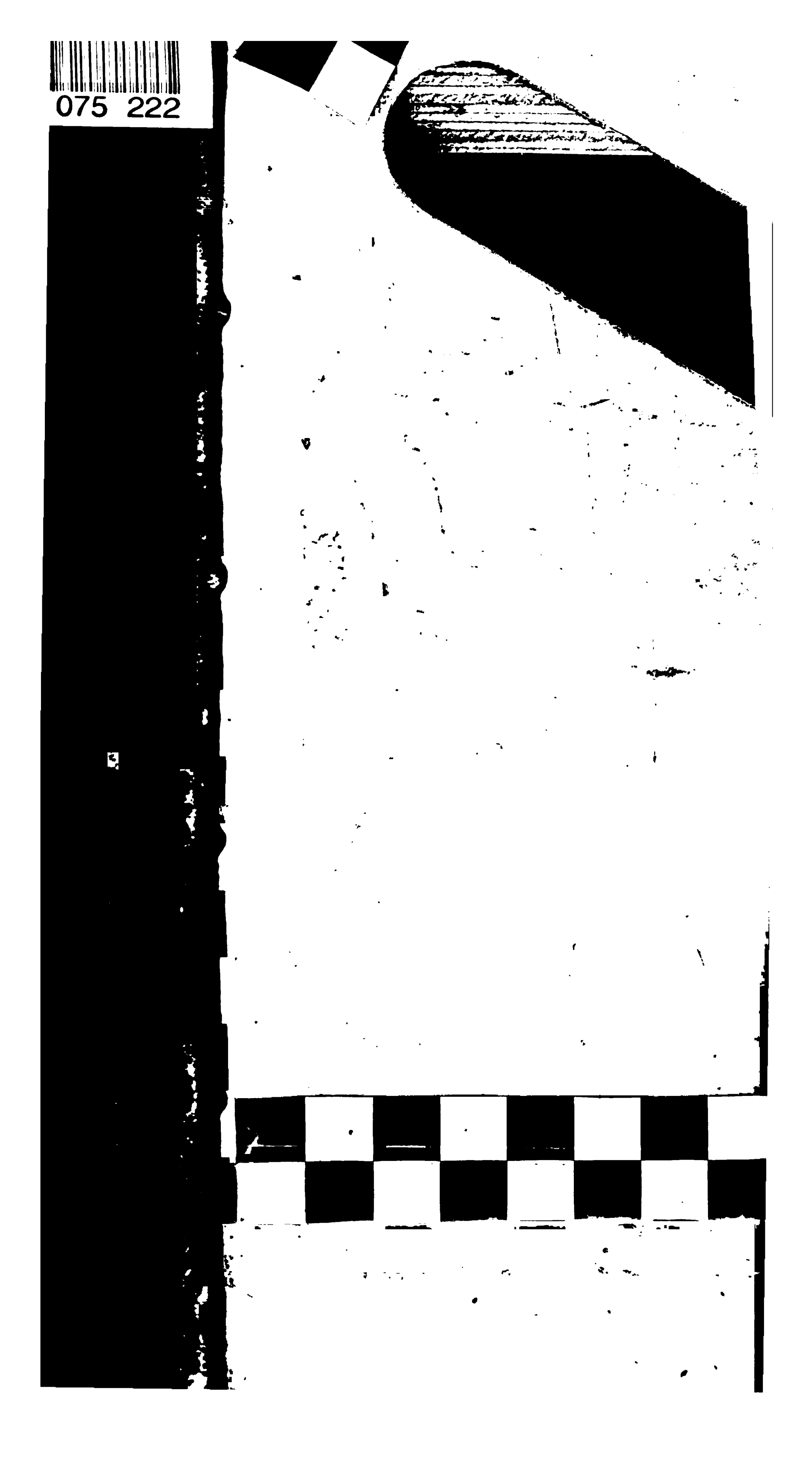


lenreihen bestehender Markstrahlen *mr*, theils durch Segmente concentrischer, aus Holzparenchym gebildeter, rechtwinklig gegen die Markstrahlen gestellter Ringe *cpl.* Die fast ausschliesslich innerhalb dieser Parenchymlamellen sich findenden Tüpfelgefässe *d.* sind beinahe circulär, von $^1/_{600}$—$^1/_{1000}$ (durchschnittlich $^1/_{500}$) Zoll Durchmesser. Longitudinale cylindrische Züge *lt.* von zartem Parenchym umgeben das Mark und finden sich, ganz ähnlich wie im Stamme von *Strychnos toxifera,* auch in verschiedenen Theilen des Holzes; hier ist der Durchmesser $^1/_{100}$—$^1/_{350}$, im Mark $^1/_{50}$—$^1/_{80}$. In den Zellen der Markstrahlen und der conc. Parenchymlamellen liegen mässig grosse ovale Stärkekügelchen. Korkschicht und Cambium sind mässig entwickelt. In der Innenrinde sind die Bastzellen *l.* sehr gering entwickelt; an dieselben stösst unmittelbar nach innen ein deutliches Lager von verholztem Parenchym ind., aus kleinen polymorphen Zellen bestehend. Rinde *d.*

Dagegen zeigt der Querschnitt von Strychnos nux vomica folgende abweichende Verhältnisse. Das Mark ist nur wenig verholzt, die Zellen fast ausnahmslos stärkmehlhaltig, im Durchmesser von $^1/_{600}$—$^1/_{2000}$ Zoll variirend, an der Peripherie des Marks besonders klein. Das Holz *w* wie bei Acazga, doch sind die cylindrischen Züge von zartem Parenchym grösser und weit zahlreicher. Auch die Tüpfelgefässe finden sich in grösserer Anzahl und anstatt isolirt, häufig in Gruppen zu 5—6. In Folge dieser grösseren Entwicklung der Tüpfelgefässe wird das Holz des Brechnussbaumes in viel kleinere Felder als das des Akazgastammes getheilt.



Zwischen den von Fraser untersuchten Akazgastämmen fanden sich auch andere, mit glatterer Aussenfläche der Rinde und äusserst vielen glänzenden Krystallen unter derselben, die einen etwas abweichenden anatomischen Bau zeigten, wie aus der nebenstehenden Abbildung hervorgeht. Das Holz *w* zeigt ebenfalls sehr verdickte Holzzellen und die nämliche Anordnung der Markstrahlen, aber die mit den Tupfelgefässen *d* in Zusammenhang stehenden Querstreifen von Holzparenchym *cpl* erscheinen im Querschnitt bedeutend kürzer. Das Mark enthält nur sehr wenige verdickte Zellen. In der Innenrinde und in der cylindrischen Längsstreifen zarten Parenchymas finden sich prismatische Krystalle. In der Rinde ist eine


075 222

von Senecio, die von Senecio sinuata Humb. et Bonpl. ganz verschieden ist, wonach von der auf sehr schwache Motive gegründeten Hypothese Teissiers, es handle sich um eine Cacalia oder Psacalium-Art, nicht um ein Senecio, völlig grundlos erscheint. Schaffner fand sie auch bei Cuernavaca und bezeichnet sie als in ganz Mexiko zum Tödten der Feldmäuse gebraucht, wo sie sehr theuer verkauft wird, weil die active giftige Kraft sich mit dem Trocknen des höchst widerwärtig riechenden Krautes verliert. Nach einer Untersuchung des mexikanischen Chemikers Don Maximino Rio de la Loza soll eine eigenthümliche organische Säure, *Seneciosäure*, das active Prinzip der Giftpflanze sein, die meist als nach Art des Strychnins wirkend bezeichnet wird. Nach Teissier wirkt alkohol. Tinctur stärker giftig als wässrige Infusion. Das Kraut tödtet Hunde zu 8 Grm. Die Symptome treten dabei meist nach 5, bei grösseren Dosen in 1 Stunde ein, wo sie dann in 25—30 Minuten zum Tode führen, und zuerst in Wehklagen, Uebelkeit, leichten convulsivischen Bewegungen, insonderheit der Oberlippe, dann in einer Art Stupor bestehen, aus welchem die Thiere wie plötzlich aufgeschreckt werden, Schreie ausstossen, fortlaufen und an alle Gegenstände im Wege anrennen, bis ein convulsivischer Anfall (Tetanus, Opisthotonus, mit klonischen Krämpfen von Kopf und Gliedern gemischt, Mydriasis) von $^1/_2$ Minute Dauer eintritt, der nach Pausen eines soporösen, paralytischen oder hemiplegischen Zustandes sich 5—6 mal wiederholt, bis der Tod durch Asphyxie erfolgt; bei Ausgang in Genesung bleibt Lähmung des Hintertheils 1—2 Tage zurück. Als Leichenbefund constatirte Teissier grosse rothe Flecken auf der Intestinalschleimhaut, meist Blutfülle der grossen Bauch- und Brustorgane, punktförmige oder gleichmässige Röthung an Hirn- und Rückenmarkoberfläche. Wie häufig Vergiftungen durch Itzcuimpatli bei Menschen vorkommen, geht daraus hervor, dass man stets bei Auftreten von Convulsionen an das Gift denkt. Teissier nennt es le poison populaire du Méxique und führt aus eigner Praxis zwei letal verlaufene Intoxicationen durch das Gift an. Der erste betrifft ein 20jähriges Indianerweib, das wegen Sterilität ein wahrscheinlich zu starkes Decoct der Pflanze von der Pflanze von einer alten Indianerin erhielt, danach gleich etwas übel wurde und nach 2 Stunden von allgemeiner Mattigkeit, Angst, immer zunehmender Oppression und heftigen, aber kurzdauernden Schmerzen in verschiedenen Muskeln befallen wurde; T. fand 3 St. nach der Vergiftung den Puls unregelmässig, klein, etwas beschleunigt, Respiration langsam und mühsam, leichte Mydriasis, das Bewusstsein und die Sensibilität ungetrübt, die Sprache durch beginnenden Trismus gehindert, Crampi der unteren Extremitäten von Zeit zu Zeit auftretend; der Tod erfolgte in 11 Stunden. In einem zweiten Fall, bei einem von seiner Frau mit geringeren Mengen vergifteten Manne, traten dieselben Erscheinungen und der Tod am 2. Tage ein.

18. Rubiacea.

Nachweis des Chinins im Harn. — Nach Kerner (Pflügers Arch. f. Physiol. Bd. 2. S. 200 u. f.) lässt sich per os eingeführtes Chinin leicht im Harn nachweisen; wenigstens ein Theil desselben muss demnach unverändert wieder ausgeschieden werden. Will man sich der gewöhnlichen Erkennungsmethoden bedienen, so empfiehlt der Verf. als empfindlichste Fällungsmittel zur Abscheidung des Chinins aus dem Harn das Kaliumquecksilberjodid und die Phosphormolybdänsäure, während er für die empfindlichste Prüfungsmethode überhaupt die Untersuchung des Harns mittelst des von ihm beschriebenen Fluoroskops hält, bezüglich welcher wir auf die Originalabhandlung selbst verweisen müssen. Zur *quantitativen Bestimmung* des Chinins im Harn bedient sich Kerner, wenn es sich nur um Erzielung annähernder Genauigkeit handelt, folgendes Verfahrens: Mann fällt den Harn nach Beseitigung eines etwaigen Eiweissgehaltes durch Kochen und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mittelst überschüssiger Phosphormolybdänsäure, decantirt nach mehrstündigem Stehen, sammelt den Niederschlag auf einem möglichst kleinen Filter, wäscht ihn mit phosphormolybdänsäurehaltigem Wasser, spült ihn mit wenig Wasser in ein Becherglas und zersetzt ihn durch Digestion mit conc. Natronlauge. Das ausgeschiedene Chininhydrat wird gesammelt, gewaschen, getrocknet und gewogen.

Studien über die Elimination des Chinins sind auch von Schwenger und Binz (Lit. Vz. N. 56), sowie von Thau und Jürgensen (Lit. Vz. N. 53) unternommen und zeigen, dass das Chinin sehr rasch im Urin erscheint und fast vollständig wieder ausgeschieden wird. Schwenger bekam Niederschlag mit Jodlösung nach Einnehmen von 0,1 Grm. des chlorwasserstoffsauren Salzes in 100, von 0,2 in 60 Minuten, von 0,5 in 15 Minuten, Jürgensen nach subcutaner Injection schwefelsauren Salzes bei Hunden schon in 10 Minuten. Das Verschwinden der Jodreaction stand in Schwengers Versuch im umgekehrten Verhältnisse zur Dosis; nach 0,5 Grm. war das Alkaloid nicht mehr nach 48 St., nach 0,1 schon nicht mehr in 24 Stunden nachweisbar. Nach Jürgensen und Thau erscheint das Chinin bei Hunden nach subcutaner Injection auch spurweise im Speichel. Die Angabe von Thau, dass im Laufe von 48 Stunden das Chinin bis auf 4—5% völlig durch den Harn sowohl bei Gesunden als bei Typhuskranken eliminirt werde, leidet zwar an Bedenken, indem die angewandte Titrirmethode, wie Kerner in der oben angeführten Abhandlung nachweist, zu hohe Werthe gibt; doch kann es als sicher angenommen werden, dass bei weitem die grösste Menge des eingeführten Chinins wieder ausgeschieden wird, und zwar von Gesunden in den ersten 6 Stunden oft die Hälfte. Die Elimination begann auch in Thau's Versuchen stets in der ersten Stunde und hörte vor 48 Stunden auf.

Toxische Wirkung des Chinins. — Thau (a. a. O.) hat, um

sich von der Wirkung grosser Chinindosen zu überzeugen, nüchtern 2 Grm. Chininum sulfuricum in salzsaurer Lösung genommen. Nach $^1/_4$ Stunde bemerkte er ein Gefühl bedeutend gesteigerten Wohlbehagens und Hang zur Fröhlichkeit; nach einer weiteren $^1/_4$ Stunde bei dem mit grossen Appetit genossenen Frühstück grosse Abnahme der Tastempfindlichkeit und Dumpfheit der Schallwahrnehmungen, nach einer weiteren halben Stunde Schwindel, Brausen vor den Ohren, Unwohlsein, es trat leiser Halbschlummer ein, aus dem nach 1 Stunde erweckt Thau sich taumelnd erhob und mit grosser Mühe ein Berufsgeschäft verrichtete, wobei er sich erbrach (die erbrochenen Massen enthielten kein Chinin), dann verfiel er wieder in 4 Stunden anhaltenden Halbschlummer und Apathie, worauf er frei von Schwindel sich erheben, seine Beschäftigungen verrichten und mit Appetit speisen konnte.

Idiosynkrasien gegen Chinin werden von verschiedenen Seiten berichtet. Der interessanteste Fall, von W. B. Hemming (Brit. med. Journ. Nov. 13 mitgetheilt) betrifft eine Dame, die nach 2 1gränigen Dosen Chinin, welche sie Abends erhielt, ein unerträglich juckendes scharlachrothes Exanthem über den ganzen Körper in der folgenden schlaflosen Nacht bekam, wobei zugleich weisser Zungenbeleg und Unbequemlichkeit in der Herzgrube, auch etwas Anschwellung des Gesichtes entwickelte; das Exanthem stand mehrere Tage und endigte dann mit totaler Abschuppung, die erst in 3 Wochen vollendet war. Die betreffende Patientin hatte an derselben Affection schon wiederholt gelitten, und zwar in intensiverer Weise, als sie in Frankreich Chinin erhalten hatte. In einem Falle von John C. Thorowgood (Brit. med. Journ. Dec. 11), ebenfalls eine Dame betreffend, ist die genommene Dosis unbestimmt und wird der Ausschlag als masernähnlich bezeichnet; auch hier trat derselbe 4—5 mal nach Chiningebrauch ein, ja die Patientin *diagnosticirte* sogar aus dem Eintritte des Hautausschlages das genommene Medicament.

Die Mittheilungen von verschiedenen physiologischen Arbeiten über Chinin, so von P. Lewizky (Virch. Arch. f. pathol. Anat. Bd. 47, H. 3 u. 4, p. 352), von Seegall und Zülzer (vergl Lit. Vz. N. 58),von Fickert (Lit. Vz. N. 54) und Binz (Virch. Arch. Bd. 4, H. 1, p. 67, H. 2, p. 129), welche die temperaturvermindernde Wirkung des Chinins constatiren, können hier nicht weitläufiger referirt werden.

T. A. Cháperon aus Châtel St. Denys hat (Arch. f. die ges. Physiol. II, H. 4 u. 5, p. 293) die Herabsetzung der Reflexthätigkeit durch Chinin genauer studirt und gefunden, dass diese nicht auf Minderung der Reizbarkeit der Reflexapparate im Rückenmark, sondern auf erhöhter Thätigkeit der reflexhemmenden Centra im Gehirn beruht.

In Bezug auf die *Hemmung von Gährung und Fäulniss*, sowie als *Protoplasmagift* überhaupt fanden Binz und Conzen das *Cinchonin* und das *pikrinsaurr Natron* dem Chinin weit nachstehend, dagegen das Alkaloid aus *Nectandra Rodiaei* (Bibirin oder Buxin)

theils ebenso stark wirkend wie Chinin, theils dasselbe sogar übertreffend. Nähere Daten hierüber und über die toxische Wirkung des Bibirins auf Hunde, vergl. in Conzen's Dissertation (Lit. Vzch. Nr. 55) oder in Binz Aufsatze in Virchow's Arch. Bd. 47. H. 2. p. 49.

16. Umbelliferae.

Oenanthe crocata L. — Wahrscheinlich eine Intoxication durch die Blätter von der genannten Giftpflanze, welche freilich bisher nach den Angaben von Christison für ungiftig galten, stellt ein von H. Smiley Kane (Med. Times a. Gaz. Sept. 25) berichteter Vergiftungsfall dar. In demselben wurde constatirt, dass ein Mädchen von 4 Jahren die Blätter einer an einem feuchten dumpfen Orte wild wachsenden, von ihr für identisch mit den im väterlichen Garten gezogenen Pastinaken gehaltenen Umbellifere gegessen hatte. An der bezeichneten Stelle wurde die in Rede stehende Giftpflanze, aber auch Aethusa Cynapium gefunden, doch sprechen die von Kane beobachteten Erscheinungen, da sie genau mit demjenigen harmoniren, was man über die Vergiftungssymptome durch die Wurzel von Oenanthe crocata weiss, für eine Vergiftung durch diese Umbellifere. Es trat nämlich, wie es scheint, zuerst Erbrechen, wobei einige grüne Umbelliferenblätter mit entleert wurden, dann ein Zustand von Rigidität des ganzen Körpers, Mundklemme, Zuckungen der Gesichts- und Fingermuskeln, sehr erschwertes krampfhaftes Athmen ein. Der Fall verlief günstig, obschon weder durch Senf noch durch ½ Unze Brechwein weitere Entleerung bewirkt werden konnte, unter dem Gebrauch von Chloroforminhalationen und excitirenden Mitteln, wie Terpentinclystieren und dergleichen.

Aethusa Cynapium. — Wahrscheinlich bezieht sich auf die Hundspetersilie — und nicht auf Conium maculatum, wie Chevallier annimmt, eine Vergiftung einer ganzen Familie (2 Erw. 3 Kinder) durch Kalbspastete, die mit Schierling statt mit Petersilie zubereitet war. Die erst 3 Stunden nach der Mahlzeit auftretenden gemischten Symptome, Magenschmerzen und Lähmung, welche auf angemessene Behandlung verschwanden, sprechen mehr für die Intoxication mit Hundspetersilie.

Cicuta maculata. — Die Gattung Cicuta ist in Nordamerika durch die beiden Species *Cicuta maculata* und *Cicuta bulbifera* vertreten, während die Europäische Cicuta virosa fehlt. Eine Vergiftung durch die Knollen der ersten, deren von der Grösse eines kleinen Fingers vorhanden sind, kann nach der Mittheilung von J. S. Mosher (New York med. Record. Febr. 1. 1868) in Albany County bei mehreren Knaben, welche dieselben mit der sog. Duftwurzel (*Osmorrhiza longistylis*) verwechselt hatten, und von denen einer starb, vor. Leider ist die Symptomatologie nur dürftig berichtet, die insofern von Interesse wäre, als sich die Angabe

findet, z. B. in Rosenthal's Synopis plantarum diaphoricarum dass man die Cicuta maculata in America grade wie Conium maculatum anwende, was — wenn es sich hier nicht um einen Irrthum in der Nomenclatur der Droguen handelt, was leicht der Fall sein kann, da Herba Conii maculati in den Vereinigten Staaten oft als Herba Cicutae maculatae verkauft werden — auffallend ist, da die Wirkung unsres Europäischen Wasserschierlings von der des Fleckschierlings erheblich abweicht.

Conium maculatum. — *Nachweis des Coniins.* — Paul Zalewski (Lit. Vzch. Nr. 59) hat unter Dragendorff's Leitung Studien über den Nachweis des Coniins gemacht, aus denen wir als Hauptergebnisse Folgendes hervorheben: Zur Abscheidung des Coniins aus den von den vergifteten Thieren genommenen Flüssigkeiten und Organen wurde der von Dragendorff zur Isolirung der Alkaloide im Allgemeinen empfohlene Weg (man vgl. Jahrber. 1866, 467 und 1867, 549) eingehalten, der für diesen besonderen Zweck noch vereinfacht werden konnte. Die Untersuchungsobjecte wurden, nachdem sie nöthigenfalls zuvor durch Zerreiben im Mörser zerkleinert und mit destillirtem Wasser verflüssigt waren, mit verdünnter Schwefelsäure (1:5) bis zur deutlich sauren Reaction versetzt und damit 24 Stunden bei 35 - 40° C. digerirt. Dann wurde colirt und der feste Rückstand mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, wobei, wenn es sich um die Untersuchung von Blut handelte, zurückbleibende Coagula desselben vor dem Auswaschen noch zerrieben wurden. Die Colatur wurde, erforderlichen Falles nach vorhergegangenem Eindampfen, mit dem 3—4fachen Volumen Weingeist vermischt, die Mischung nach 24stündigem Stehen filtrirt und dem Filtrat der Weingeist durch Destillation im Dampfbade entzogen. Der nach dem Erkalten nochmals filtrirte wässrige Rückstand wurde nun zweimal durch Ausschütteln mit dem halben Volumen Benzol gereinigt, dann mit Ammoniak übersättigt und mit 1/4 Volumen Petroleumäther (zwischen 35 und 65° siedend) ausgeschüttelt, was zu grösserer Sicherheit noch einmal wiederholt wurde. Die mit Wasser gewaschenen Petroleumauszüge hinterliessen alsdann das Alkaloid beim Verdunsten so rein, dass eine nochmalige Ueberführung desselben in schwefelsäurehaltiges Wasser und Wiederabscheidung daraus unnöthig erschien.

Zur Constatirung des isolirten Coniins benutzte der Verfasser dessen characteristischen *Geruch*, die *Krystallform seines salzsauren Salzes* und die Reagentien *Kaliumwismuthjodid* und *Phosphormolybdänsäure*.

Bezüglich des *Geruchs* wird bemerkt, dass derselbe bei sehr kleinen Mengen des Alkaloids schwer wahrzunehmen sei oder doch schnell vorübergehe. Auch sei der Geruch um so weniger auffallend, je reiner das Alkaloid sei, denn das, was man als Mäusegeruch des Coniins bezeichne, komme sicher nicht diesem, sondern Verunreinigungen, vielleicht Zersetzungsproducten desselben, zu.

Endlich lasse der Geruch Verwechslungen mit Nicotin und anderen flüchtigen Basen zu.

Zur Darstellung von *Krystallen des Hydrochlorats* vertheilte der Verfasser 2 Tropfen conc. Salzsäure auf der ganzen inneren Fläche eines Uhrschälchens, goss dann einige Cubikcentimeter des zu untersuchenden Petroleumätherauszuges darauf und liess bei 20—30° verdunsten. Es zeigte sich dann bei irgend grösseren Mengen der Base die ganze Fläche mit einem schillernden zarten Anflug bedeckt, welcher, unter dem Mikroscop (bei 180facher Vergrösserung) gesehen, aus durchsichtigen feinen, durch Seitenzweige zusammenhängenden Krystallnadeln bestand, die in der Mitte des Gläschens dichter neben einander gelagert und mit zahlreichen kleinen Körnchen untermischt waren. Das mikroscopische Bild entsprach durchaus demjenigen, welches Helwig in seinem Buche „Das Mikroskop in der Toxikologie" auf Tafel XVI. giebt, dagegen nicht den abweichenden Abbildungen von Erhard (Neues Jahrb. f. Pharm. XXV. auf Tafel I.). Die von letzteren beobachteten Formen des regulären Systems gehören nach Zalewski, der sie bisweilen auch erhielt, nicht dem Alkaloide selbst, sondern seinen Zersetzungsproducten an.

Für den *chemischen Nachweis* musste sich der Verfasser, da specifische Reactionen für das Coniin fehlen, auf die Anwendung der allgemeinen Alkaloidreagentien beschränken. Von diesen erwiesen sich *Kaliumwismuthjodid*, das in Coniinlösungen bei $1/2000$ Verdünnung noch starken orangerother Niederschlag und bei $1/6000$ Verd. noch eben merkliche Trübung hervorruft, und die ihm wenig nachstehende *Phosphormolybdänsäure* als die empfindlichsten.

Aus 6 an Katzen und Hunden ausgeführten Versuchen, bei denen 0,2—0,5 Grm. reines, salzsaures oder schwefelsaures Coniin in Anwendung kamen, zieht nun der Verfasser bezüglich der Resorption des Giftes und bezüglich seiner Nachweisbarkeit in den verschiedenen Organen die folgenden Schlüsse: Das Coniin wird unverändert in den Kreislauf aufgenommen und der chemische Nachweis desselben beschränkt sich daher nicht auf die ersten Wege. Die Resorption erfolgt nur von der Magenschleimhaut aus, denn selbst 7 Stunden nach Einführung des Giftes konnten nur unwesentliche Spuren desselben im oberen Theil des Darms nachgewiesen werden und der Dickdarm lieferte stets negative Resultate. Bei rascherem Eintritte des Todes ging auch nichts in das Duodenum über, sondern der ganze Antheil des resorbirten Coniins blieb im Magen zurück. In forensischen Fällen ist demnach der *Magen* dasjenige Organ, welches für die chemische Analyse den meisten Erfolg verspricht; der übrige Darmtractus braucht gar nicht in Betracht gezogen zu werden. Für den chemischen Nachweis in den zweiten Wegen eignet sich am besten das *Blut*, in welchem der Verfasser, wenn das Thier nicht zu rapid endete und der Magen desselben fast leer gewesen war, die Base stets in reichlicher Menge auffand. Das Aufnahmevermögen der Leber für das Coniin ist sehr gering. Der unveränderte gebliebene Antheil des resorbirten Coniins wird

rasch durch die Nieren ausgeschieden. Spuren davon konnten schon wenige Minuten nach geschehener Vergiftung im *Harn* nachgewiesen werden, und wenn das Thier etwas länger am Leben blieb, so gelang der Nachweis des eliminirten Giftes im Harn in ausgezeichneter Weise. Eine nicht letal verlaufene Coniin-Vergiftung kann daher durch Untersuchung des Harns constatirt werden.

Bei einem Versuche zog der Verfasser auch den Einfluss der *Fäulniss* in Betracht. Es gelang ihm, das Gift in unzweideutigster Weise in Magen einen Katze nachzuweisen, die an etwa 0,4 Grm. reinem Coniin in 8 Minuten zu Grunde gegangen und deren Cadaver dann über 6 Wochen bei einer Temperatur von 12—15° R. aufbewahrt und in vollständige Verwesung übergegangen war. Das Alkaloid scheint daher der Fäulniss zu widerstehen.

17. Ranunculaceae.

Vergiftung durch Semen Staphidis agriae. — Dr. Wietfeld in Celle berichtet (Friedreich's Blätter f. gerichtl. Med. 19. Jahrg. 6 H.) einen Fall, wo einem 60jährigen, an heftigen, kolikartigen Leibschmerzen leidenden Manne auf der Apotheke statt des Grünnpulvers (Pulvis Liquiritae compositus), Grindpulver welches fast zu $^2/_3$ aus gepulverten Semina Staphidis agriae besteht, verabreicht wurde, von welchem er kurz hintereinander 2 Theelöffel voll (etwa 1—1$^1/_2$ Drachme) nahm. Nach $^1/_2$ Stunde fand Wietfeld den Pat. collabirt, pulslos, mit kalten Extremitäten, von kaltem Schweisse bedeckt, mit zusammengefallenen Gesichtszügen, schwacher Herzthätigkeit (Herzschlag 35—40), beengter, schwacher Respiration und heftigen Schmerzen in der Herzgrube. Der Leib war wenig aufgetrieben und ziemlich hart, die Zunge rein. Wietfeld verordnete Brechmittel aus Brechweinstein mit Brechwurz, später Ricinusöl und starken Kaffee. Am folgenden Morgen konnte der Kranke sein Bett gesund verlassen.

Delphinin. Cayrade (Journ. de l'Anat. et Physicl. p. 317) hat mit *Delphinin*, in mit Salzsäure versetztem Wasser gelöst, Versuche an Fröschen angestellt, aus denen er schliesst, dass Delphinin auf das Rückenmark wirkt und dessen excitomotorisches Vermögen herabsetzt, das durch nachfolgende Strychninvergiftung wieder gesteigert werden kann, und vernichtet, dass die Wirkung sich allmählich von oben nach unten ausdehnt, so dass die Reflexe zuerst von den hintern, dann von den vorderen Extremitäten, und zuletzt vom Gesichte aus nicht mehr ausgelöst werden, dass die willkührlichen Bewegungen die Reflexbewegungen überdauern und vor ihrer Vernichtung, wie dies beim Aconitin der Fall ist, uncordinirt werden, dass kleine Mengen niemals Convulsionen hervorrufen, dass das Delphinin in Lösung an der Applicationsstelle keine irritirende Action hat und dass es die Respiration herabsetzt und aufhebt, ehe die Herzthätigkeit verschwindet, die oft erst in $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden Verlangsamnng zeigt.

Ranunculus acris. — Im Wiener pharmakologischen Labora-

torium wurde auf Veranlassung von Apotheker Kaltenbrunner in Langenlois das destillirte Wasser von Ranunculus acris, dessen Berührung ihm einen sehr lästigen, mehrere Monate andauernden Hautausschlag gebracht hatte, zum Gegenstand von einigen Thierversuchen gemacht. Als Ergebniss ist zu betrachten, dass man es mit einem scharfen, aber höchst flüchtigen Körper zu thuen hat, dem noch narkotische Eigenschaft anhängt, ganz übereinstimmend mit den Ergebnissen der von Clarus vorgenommenen Untersuchungen von Ranunculus sceleratus. Der Grad der Flüchtigkeit dieses Principes ist schon daraus zu ersehen, dass die vom Einsender angegebene hautreizende Eigenschaft nach der kurzen Zeit, die zum Transport nöthig war, völlig verschwunden war. Ob die narkotische Wirkung, wie es nach Clarus bei Ranunc. sceleratus der Fall ist, etwa auf Anemonin zurückzuführen ist, müssen weitere, sowohl chemische als physiologische Untersuchungen lehren. (C. v. Schroff jun., Med. Jahrb. p. 82).

Actaea racemosa. — Im Med. and Surg. Reporter (June) findet sich eine Vergiftung durch 1 Drachmen von Squibbs fluid extract von Actaea racemosa, welche eine Lady als Abortivum erhielt. In weniger als 2 Stunden traten starke Schmerzen im Kopf, Rücken und Gliedern, sowie derartiger Schwindel ein, dass sie nicht aufrecht sitzen konnte; die Pupillen erweiterten sich stark und das Sehvermögen erschien sehr gestört. Während der ersten 12 Stunden nach der Darreichung bestand Nausea und Erbrechen, Prostration, Schwäche des Pulses u. s. w., welche Erscheinungen durch Anwendung von Brandy, Caffee und Stimulantien beseitigt wurden.

Nachweis des Aconitins. — Unter den werthvollen Beiträgen, die das Laboratorium Dragendorff's in Dorpat seit einer Reihe von Jahren der forensischen Chemie geliefert hat, befindet sich vom letzten Jahre auch eine Studie von Edmund Adelheim (Lit. Vzchn. Nr. 67) *über den Nachweis des Aconitins*. Der Verfasser bediente sich zur Abscheidung des Alkoloids aus den Organen und Flüssigkeiten seiner Versuchsthiere im Wesentlichen des nämlichen Verfahrens, das Zalewsky zur Isolirung des Coniins (siehe bei diesem) anwandte, mit der einzigen Modification, dass er den durch Weingeistzusatz von schleimigen Stoffen befreiten sauren Auszug nach dem Abdestilliren des Weingeistes nicht mit Benzol, sondern mit Petroleumäther ausschüttelte, da dieser von den verschiedenen zur Reinigung verwendbaren Schüttelflüssigkeiten die einzige ist, welche kein Aconitin aus saurer Lösung aufnimmt. Nach Uebersättigung des Ammoniak wurde dann das Alkaloid in Benzol übergeführt, das es beim Verdunsten gewöhnlich genügend rein hinterliess. Auch die Petroleumätherauszüge gaben bei den Versuchen häufig einen Rückstand, der sich gegen Reagention wie Aconitin verhielt. Der Verf. vermuthet, dass derselbe ein Zersetzungsproduct der Base sei, welches aus dieser bei Berührung mit organischen Gemengen entstehe, da von der reinen Base sauren Lösungen keine Spur entzogen wurde.

Zur Constatirung des Aconitins ist nach dem Verfasser der

Hauptwerth auf die chemischen Reactionen zu legen. Die physiologische Prüfnng an Fröschen schlug beim deutschen Aconitin jedesmal fehl und lieferte nur dann Resultate, wenn englisches Aconitin oder Aconitum ferox zu den Vergiftungen gedient hatten.

Bezüglich der chemischen Reactionen fand der Verfasser für deutsches und englisches Aconitin keinen Unterschied. Die Phosphorsäurereaction v. Hasselt's erwies sich ihm als unbrauchbar, viel schärfer und charakteristischer dafür die Schwefelsäurereaction. Conc. Schwefelsäure färbt sich nach dem Verfasser mit Aconitin sofort citronengelb und bei grösseren Quantitäten des Alkaloids nach 1—2 Minuten braun, sonst rothbraun. Nach einiger Zeit verblasst die braune Färbung und geht innerhalb 4—8 Stunden von den Rändern aus in Violettroth über. Der Eintritt der Violettfärbung erfolgt um so später, je mehr Aconitin zu dem Versuche dient, ihre Dauer ist aber dafür um so grösser. Die Grenze der Wahrnehmbarkeit sind 0,007 Grm. des Alkaloids. Von den allgemeinen Alkaloidreagentien erwies sich *Phosphormolybdänsäure* am empfindlichsten. Die Abscheidungsversuche des Alkaloids aus Pflanzentheilen, führten nun den Verfasser zunächst zu dem Schluss, dass deutsches und englisches Aconitin, wenn auch in den Farbenreactionen mit einander übereinstimmend und in der physiologischen Wirkung nur insofern verschieden, als alle Erscheinungen bei dem englischen, resp. Aconitum ferox, viel intensiver zu Tage treten, als bei dem Deutschen resp. Aconitum Napellus, *zwei verschiedene* Alkaloide sind. Die Thierversuche zeigten dann ferner, dass die Resorption des Giftes nur eine partielle ist, indem ein grosser Theil mit den Faeces entfernt wird. Das resorbirte Gift wird sehr bald znm grössten Theil durch die Nieren ausgeschieden, ein kleiner Theil jedoch von den Geweben zurückgehalten und nur allmälich durch den Harn eliminirt. In forensischen Fällen verspricht der Magen für die chemische Untersuchung die besten Erfolge. Zum Nachweis in den zweiten Wegen eignete sich am besten das Blut und die Nieren. Bei nicht tödtlich verlaufenen Vergiftungen verspricht die Untersuchung des Harns und der Faeces für den chemischen Nachweis guten Erfolg.

Da der Verfasser sehr kleine Quantitäten des Giftes noch nach 2 Monateo in verwesten Organen mit ziemlicher Sicherheit nachweisen konnte, so scheint der Einfluss des Verwesungsprocesses auf das Aconitin nur gering zu sein.

18. Menispermeae.

Ueber die *physiologische Wirkung des Pikrotoxins* hat Roeber eine Reihe von Thierversuchen, besonders an Fröschen angestellt und im Archiv f. Physiol. H. 1. p. 30 veröffentlicht, durch welche es möglich erscheint, das Centralorgan, auf welches dieses Gift wirkt, mit Genauigkeit festzustellen. Als Erscheinungen der Vergiftung bei Fröschen durch $1/2$—1 Ccm. einer Lösung von $1/10$ Grm.

Pikrotoxin in 25 Grm. destillirtem Wasser ergaben sich: unmittelbar Unruhe, nach 8—15 Min. Schwerfälligkeit der Bewegungen, Betäubung und Somnolenz, Zusammensinken mit eingezogenen Augen, Aufhören spontaner Bewegungen und Herabsetzung, bisweilen Vernichtung der Reflexerregbarkeit, nach weiterer 1/4 Std. mehrere rasch (alle 1/2—3/4 Min.) auf einander folgende Anfälle von Opisthotonos, wobei der Leib trommelartig auftreibt, dann grosse Aufregung, schnelles Fortschieben auf dem kugelförmigen Leibe, Halbdrehung im Kreise, die unter heftigen tonischen Krämpfen der Extremitäten und plötzlichen Abschwellen des Unterleibes bei aufgesperrtem Munde und einem laut knurrenden gedehnten Geräusche sich beendete und einem Zustande höchster Erschöpfung Platz machte, hierauf viele allgemeine Anfälle von ausgesprochenem Emprosthotonos mit den wunderlichsten Stellungen der Hinterbeine, Rückwärts- oder Seitwärtsschieben, Ueberschlagen, Kreisbewegungen, schliesslich ruckweise tetanische Streckung der Hinterextremitäten, während der Frosch sonst mit seinen dem Oberkörper gestreckt nach hinten gerichtet anliegenden Vorderextremitäten wie todt daliegt, allmählige Abnahme der Anfälle an Stärke und Ausdehnung der Intervalle, bis zu dem nach mehreren Stunden, selbst nach 2—3 Tagen erfolgenden Tode. Die Herzbewegung fand Roeber im Emprosthotonos durch Verlängerung der Diastole stark verlangsamt, das Herz mit dunklem Blute überfüllt und stark dilatirt, alle Capillaren überfüllt; die anfangs fast aufgehobene Reflexerregbarkeit war später wieder deutlich, die elektrische Reizbarkeit von Muskeln und Nerven nicht alterirt. Während dies Vergiftungsbild unverändert auch nach Zerstörung des Grosshirns eintritt, zeigen sich die Krämpfe nicht so intensiv bei Zerstörung der Lobi optici und nach Destruction des verlängerten Marks bedingt Pikrotoxin nur Coma ohne jede Spur von Convulsionen, wobei die Reflexerregbarkeit nicht vermindert und die Herzbewegung nur sehr wenig verändert ist. In Hinsicht der Wirkung auf Herz und Respiration fand Roeber, dass bei unversehrten Vagi nicht allein Verlangsamung, sondern bei jedem Krampfanfalle sogar vollständiger Stillstand des Herzens (am Ende des opisthotonischen Stadiums bisweilen 5 Min. lang) erfolgte und dass die Auftreibung des Froschleibes von Ueberfüllung der Lungen mit Luft herrührte. Nach Durchschneidung des Vagus wurde die Herzbewegung zwar verlangsamt, aber nie sistirt trotz heftigem Tetanus, auch zeigte sich keine Ueberfüllung der Lungen mit Luft. Auch nach vollständiger Lähmung der Vagusendigungen im Herzen ruft die Injection von von Pikrotoxin mässige Verlangsamung der Herzbewegungen, ebenso wie nach Durchschneidung der Vagi, doch niemals Herzstillstand hervor. Ganz gleich verhält sich die Wirkung auf das Herz bei Kaninchen. Durchschneidung des Rückenmarks nach ausgebrochenen Pikrotoxinkrämpfen bedingt Erschlaffung der unteren Extremität, während die Krämpfe in der oberen Körperhälfte mit derselben Energie fortdauern. Die im comatösen Stadium bedeutend herabgesetzte, später wieder deutlich hervorgetretene Reflexerregbarkeit

wird bis zur ursprünglichen Höhe gesteigert, wenn nach Herabsetzung derselben das Cerebellum an der Gränze der Lobi optici und Medulla durchschnitten wird. Diese Experimente lassen das Pikrotoxin als ein die gangliösen Elemente vorzugsweise, ja fast ausschliesslich, der Medulla oblongata reizendes Gift erscheinen, dessen Action sowohl die Bewegungscentren als das Vaguscentrum, endlich auch das sog. Setschenow'sche Reflexhemmungscentrum betrifft. Als Nebenwirkung erscheint ausserdem noch eine solche auf das Herz selbst, wodurch die Verlangsamung seiner Bewegungen erhöht wird.

19. Erythroxyleae.

Erythroxylon Coca. — Ueber verschiedene Präparate aus den Blättern von *Erythroxylon Coca* hat Lippmann (Lit. Vzchn. Nr. 65) Versuche an sich selbst angestellt. Warmes Infus von Cocablättern (1—15 Gm. auf 60 Wasser), mit den ausgezogenen Blättern genommen, bewirkte bei Lippman zuerst ein Gefühl von Brennen und Schärfe im Halse, Hitze und Aufgeregtheit, grössere Leichtigkeit der Bewegungen, Gefühl von Wohlsein, Störungen des Sehens (in einigen Min. verschwindend), schwache Vermehrung der Pulsfrequenz, welche Erscheinungen in $^1/_4$ St. verschwanden; ein kalter Aufguss aus denselben Mengen Cocablätter liess die meisten Symptome minder deutlich und langsamer auftreten und steigerte die Pulsfrequenz nicht. Warmer Aufguss von 18 Gm. bedingte vorübergehende Aufregung, von leichter Prostration gefolgt, kalter Aufguss von 30 Gm. Gesichtsstörung, Kopfweh, Gefühl von Schwäche und Trägheit, kühle Extremitäten, Schweiss, Sinken des Pulses, in etwa $^1/_2$ St. wieder zur Norm zurückkehrend. Von einem Extract der Cocablätter gaben erst 3—4 Gm. Wirkungen, die denen des schwachen Aufgusses gleich kamen; der Puls war nach 2 Gm. anfangs etwas accelerirt, dann an Zahl vermindert, in 20 Min. wieder normal. 5 Gm. gepulverte Blätter gaben kaum bemerkenswerthe Wirkung. In 2 Versuchen mit grösseren Mengen Extract soll eine heftige Neuralgia dentalis aufgetreten sein. — Mit Cocaïn experimentirte Lippmann an Kaninchen; die beobachteten Symptome, wie Convulsionen, Mydriasis, schliesslich Muskularschwäche harmoniren mit dem bereits Bekannten. Die Temperatur und der Puls sollen durch toxische Dosen Cocaïn beim Kaninchen eine Steigerung erfahren.

20. Papaveraceae.

Vergiftung durch Capita Papaveris. — A. Chevallier (Journ. de Chimie méd. Août. p. 365) lenkt die Aufmerksamkeit auf die Gefahren, die für die öffentliche Sicherheit aus dem unbeschränkten Handverkaufe der Capita Papaveris resultiren, hin, welche schon in zwei Französischen Criminalprocessen als Betäubungsmittel eine Rolle gespielt haben. In einem meist von deutschen Arbeitern bewohn-

ten Viertel (Maison blanche) soll die Unsitte bestehen, durch Mohnkopfabsude die Kinder in Schlaf zu bringen, damit die Mütter nicht in der Arbeit gestört werden. Dies soll in der Heimath der betreffenden Pariser Ausländer, die übrigens nicht genau bezeichnet ist, allgemein gebräuchlich sein, wo man jedoch *Papaver Rhoeas* statt des Gartenmohns anwende. Colin (ebendas. p. 375) theilt einen Fall mit, wo ein Decoct von 8 Mohnköpfen, das gegen Colik genommen wurde, zur Vergiftung führte und ist um so mehr für die Beschränkung des Handverkaufes, weil die Grösse und Schwere der in den Pharmacien vorräthig gehaltenen Capita Papaveris ungemein variirt, erstere von 2 bis 26 Centimeter Umfang, letztere von 2 bis 15 Gm., und weil der Gehalt von narkotischen Principien nach der Zeit der Einsammlung den bedeutendsten Schwankungen unterliegt.

Zur Casuistik der Opiumvergiftung. — Aus Amerika wird ein Fall von Opiumvergiftung durch P. J. Farnsworth (Philad. Med. und Surg. Rep., Jan. 30) mitgetheilt, wonach ein junger Mann in Clinton auf einer Apotheke statt Rhabarber (Turkey Rhubarb) aus einem Turkey Opium signirten Gefässe Opium erhielt, von welchem eine Dosis von 30 Gran natürlicherweise hochgradige Vergiftungserscheinungen herbeiführen musste, die anfangs als Unruhe, Kopfweh und nach 6 Std. unter der Form von Coma sich einstellten und welche trotz Anwendung von Belladonna und dadurch herbeigeführter Mydriasis in 11 Std. zum Tode führten. Ebendaselbst (Jan. 9) wird ein Fall von Selbstvergiftung mit Opium durch G. H. Bare mitgetheilt, der durch die Genesung nach einer äusserst hohen Gabe (10 Drachmen Opiumtinctur) merkwürdig ist und in welchem schliesslich, nachdem alle übrigen Mittel den Stillstand der Respiration nicht hatten abwenden können, zur Einleitung künstlicher Respiration geschritten werden musste. Lyons erzählt im New Orleans Journ. of Med. p. 293 die Details der Vergiftung eines fünfjährigen Mädchens, die statt schwefelsaurem Chinin schwefelsaures Morphin erhielt, und zwar 5 Gran, wovon jedoch durch künstlich provocirtes Erbrechen eine nicht unbeträchtliche Quantität wieder ausgeworfen wurde; hierauf und auf das eingeleitete ambulatory treatment scheint die Genesung besonders zurückzuführen zu sein, doch wurden auch mässige Gaben von Belladonna gegeben; die Symptome waren die gewöhnlichen der Morphinvergiftung. M'Gee (Amer. Journ. of med. Science. July p. 282) beschreibt einen Fall von Vergiftung eines 40jährigen Mannes, der $1/2$ Drachmen Opium in 10—12 Unzen Whisky genommen hatte, in welchem er die Genesung auf die Subcutaninjection von $1/4$ Gran Atropinsulfat zurückführt, doch waren auch andre Mittel (Flagellation, Magenpumpe) angewendet. E. Mason aus Wetumpka in Alabama behandelte ein 18 Monate altes Negerkind, das 25 Tropfen gewöhnliche Opiumtinctur statt Elixir paregoricum bekam, mit subcutaner Injection von Belladonnaextract (2 mal $1/2$ Gran) in Lösung und innerer Darreichung von Brandy mit günstigem Erfolge (Philad. medi Report. Oct. 2).

Aus Grossbritannien kommt wie immer eine grössere Menge von Opiumvergiftungen zur Kunde, woraus wir folgende hervorheben: In Lincolnshire starb ein 5 Wochen altes Kind nach 5 Tropfen Landanum, welches ihm seine Mutter in Zuckerwasser als Schlafmittel gereicht; in *Leeds* ein etwas älteres Kind durch eine zu hohe Gabe von Washington's *Cordial.* In Liverpool (Brit. med. Journ. Dec. 18) starb ein kleines Kind durch das Verschlucken eines Stückes Opium, das ihm der an Opiumgenuss gewohnte Vater als Beschwichtigungsmittel gegeben hatte.

Aus Oesterreich hat Pick (Wien med. Presse 32) die Vergiftung eines kräftigen Mannes durch drei auf einmal genommene morphinhaltige Hustenpulver, die ein Apothekerlehrling bereitet und im Handverkaufe abgegeben hatte, beschrieben, die weiteres Interesse nicht bietet.

Immunität der Tauben gegen Opium. — S. Weir Mitchell (Amer. Journ. of Med. Sc. 37) hat eine eigenthümliche Unempfindlichkeit der Tauben gegen Opium ermittelt, bei denen 80 Tropfen Black drops innerlich angewendet und 42 Tropfen subcutan weder Stupor noch Schlafsucht noch Pupillenveränderung bedingten. Subcutane Injection von 2 Gran Morphium sulfuricum und innerliche Darreichung von 3 Gr. hatten keinen andern Effect. 227 Tropfen Blackdrops bewirkten, intern angewendet, in 1 Stunde Erbrechen, wobei mindestens die Hälfte wieder eliminirt wurde, das Thier hielt sich danach ruhig, schlief aber nicht und konnte sowohl fliegen als gehen. Auch 21 Gran Opiumpulver in Pillenform bedingten keine Intoxicationserscheinungen bei der Taube, welche am Tage zuvor 42 Tropfen Tinct. Opii acetici erhalten hatte.

Chandu als Hypnoticum. — Bekanntlich wird das zum Genusse bestimmte Opium in Indien und China in besonderer Weise präparirt und führt dann den Namen Chandu. Ein ähnliches Präparat hat Fronmüller in Fürth aus gutem Smyrnaer Opium herstellen lassen und in der Dosis von 0,06 bis 0,36 Grm. als Hypnoticum bei 50 Patienten versucht. Die dabei erzielten Resultate sind so günstig, dass das Mittel wohl in Betracht gezogen zu werden verdient, denn während in eben so vielen Fällen wie beim gewöhnlichen Opium vollkommen guter Schlaf erzielt wurde, traten Schwindel und Betäubung in wenigen Fällen auf; Hautjucken zeigte sich fast niemals und Obstipation resultirte nur in halb so viel Fällen wie nach dem gewöhnlichen Opium. Das indische Verfahren zur Darstellung des Chandu beschreibt Fronmüller folgendermassen: Zunächst wird die aus Rumexsamen und Mohnblättern bestehende äusserste Schicht der Opiumbrode entfernt. Dann werden die härteren Rindenpartien von den innern weichern Theilen getrennt, fein zerschnitten und mit Wasser in flachen eisernen Schüsseln ausgekocht, diese Flüssigkeit filtrirt, mit den innern, weichen Partien gemischt und unter stetem Rühren über Kohlenfeuer zur Extractconsistenz eingedickt. Die harzige Extractmasse wird mittelst eines Spatels herausgenommen, geknetet und wieder erwärmt, bis die Flüssigkeit ganz verdunstet ist. Die

warme Extractmasse wird in flache, blätterartige Stücke ausgezogen und sodann geröstet. Zu diesem Behufe werden die letzteren in flache Schüsseln von Thon gebracht, welche über Kohlenfeuer unter beständigem Umdrehen gehalten werden. Wenn das Extract sich aufzublähen und zu rauchen anfängt, wird die Schüssel vom Feuer entfernt und die Extractstücke gewendet. Nun wird die Röstung mit der anderen Seite wiederholt und zwar mit grosser Vorsicht, damit das Extract nicht einen brenzlichen Geruch oder Geschmack annimmt. Nach vollendeter Röstung wird dasselbe nochmals in Wasser aufgelöst und zu einer zähen, fadenziehenden Masse eingedickt, welches nun das Chandu bildet.

Narcein. — Ein sehr characteristisches und empfindliches *Reagens für Narcein* ist nach W. Stein (Journ. f. pract. Chm. Bd. 109. S. 310) das Jod. Dieses färbt nämlich *festes* Narcein blau, aber alles, was die Narceinkrystalle löst, hebt die Färbung wieder auf. Da auch der durch Kaliumzinkjodid in Narceinlösungen hervorgebrachte Niederschlag in Berührung mit freiem Jod blau wird und kein anderes Opiumalkaloid sich ähnlich verhält, so empfiehlt der Verfasser zur Nachweisung des Narceins neben anderen Substanzen, die betreffende Lösung mit Kaliumzinkjodid und einem Tropfen verdünnter Jod-Jodkaliumlösung zu versetzen. Bei einer Verdünnung von 1:2500 wird die Erscheinung noch eben hervorgerufen, wenn die Mischung mit etwas Aether geschüttelt wird.

Zur physiologischen Wirkung der Opumalkaloide. — Woldemar Baxt hat seine bereits im vorigjährigen Berichte erwähnten Studien über die physiologischen Wirkungen verschiedener Opiumalkaloide fortgesetzt und in einer grösseren Arbeit im Archiv für Anatomie und Physiologie H. 1 p. 112 publicirt. Hiernach erfolgte bei Sperlingen und anderen kleinen Vögeln nach Subcutaninjection von $2/3$—1 Mgm. *Porphyroxin* nach 1 Min. allgemeines Zittern, das sich alle $1/2$—2 Min. anfallsweise wiederholt, nach 10 Min. einem halbcomatösen Zustande Platz macht, der nach 4—8 St. verschwindet; nach doppelt so grosser Gabe geht das Zittern 3—5 Min. nach der Vergiftung in 1—3 Min. dauernde tetanische Krämpfe über, die den Tod herbeiführen. Bei Tauben erfolgen solche tetanische Anfälle erst nach 20 Mgm. in 10—15 Min. und sind erst bei noch grösseren Dosen tödtlich; bei Meerschweinchen entsteht der Tetanus nach 10—20 bei Mgm., Kaninchen muss die Dosis $1/4$—$1/3$ höher sein als bei letzteren. Die Todtenstarre tritt rasch und stark ein. — *Narkotin* wirkt dem Thebaïn und Porphyroxin analog, jedoch minder stark Convulsionen erregend und stärker sedativ. 20—40 Mgm. bedingen sofort Unruhe und Reizbarkeit, in $1/2$ Min. Ruhe und Abstumpfung der gewöhnlichen Reizbarkeit während 1—3 Std., worauf Rückkehr zur Norm erfolgt; die $1^1/_2$fache Dosis bedingt denselben halbcomatösen Zustand, jedoch nur 10—15 Min. anhaltend, dann Reflextetanus und endlich spontanen Tetanus, 1—2 Std. paroxystisch auftretend. Der Tod erfolgt erst bei grösseren Dosen, wo dann starker Rigor mortis sich einstellt. 0,1 Grm. und mehr Narkotin wirkt subcutan auf Kaninchen und Meerschweinchen, nicht toxisch.

— *Morphium* ruft zu 15—25 Mgm. subcutan bei Fröschen anfangs Excitation, in 6—10 Min. Herabsetzung der Reizbarkeit und nach 12—18 Min. Coma von 4—10 Stunden Dauer hervor; äussere Reize bedingen nach dem Erwachen energischere Contractionen und bei noch grösserer Dosis krankhafte Zuckungen. — 3—4 Cgm. *Narcein* subcutan injicirt, bewirken bei Fröschen unbedeutende Aufregung, in 8—15 Min. einen halbcomatösen Zustand ohne auffallende Alteration von Herzschlag und Athmung, mit Herabsetzung der Reizbarkeit, von 3- 6 Stunden Dauer; nach dem Erwecken daraus ist das Verhalten des Körpers normal. 15 Cgm. sind bei Kaninchen und Meerschweinchen wirkungslos. — Von *Codeïn* will Baxt bei Kaninchen und Meerschweinchen durch Subcutaninjection von 0,1 Grm. und mehr keine Vergiftungserscheinungen, ausser einer leichten Herabsetzung der Reizbarkeit bei letzteren, gesehen haben; bei Fröschen erst nach 0,03 Grm. unmittelbar geringe Unruhe, in 8—12 Min. Abstumpfung und ziemlich starkes Coma, 3—5 Std. lang, darauf Rückkehr zur Norm und Auslösung energischer Contractionen durch äussere Reize. Grössere Dosen bedingen rascheren Eintritt von Coma und vielfältige krampfhafte Zuckungen bei Reizen.

Auch in der Mittheilung von C. v. Schroff aus dem Wiener pharmakolog. Institute finden sich theils Versuche an Thieren, theils Selbstversuche von Krueg und Fossek mit verschiedenen Opiumbestandtheilen. Hiernach scheint der *Mekonsäure* eine geringe narkotische Wirkung zuzukommen, während Narceïn und Papaverin, auch Mekonin derselben ermangeln. *Methylmorphin* wirkte zu 1 Dgm. nicht sehr hypnotisch. (Med. Jahrb. p. 85).

Apomorphin und Chlorocodid. — Diese beiden durch Spaltung mittelst Salzsäure aus Morphin und Codeïn erhaltenen Substanzen, über welche das Referat für Pharmacie nachzusehen ist, sind von Sam. Gee (St. Bartholom. Hospit. Report. V. 125) pharmakologisch geprüft. Apomorphin ist danach ein in sehr kleinen Gaben, nämlich zu $^1/_4$ Gran innerlich und $^1/_{10}$ Gran unter die Haut gespritzt, äusserst rasch brechenerregendes Mittel, das auf den Magen nicht irritirend wirkt. Bei einzelnen, auch sehr starken Personen, kann es grosse Muskelschwäche bedingen. Das *Chlorocodid* hat in denselben Dosen auf Menschen gar keine Wirkung, ist äusserst bitter, viel bitterer als Chinin, und wirkt auf Katzen in grösseren toxisch nach Art des Codeïns. 2 Gran brachten Pupillenerweiterung und Speichelfluss hervor, allmählig injicirte $9^1/_2$ Gran führten einen Zustand von Paralyse, mit Tetanus und epileptiformen Krämpfen abwechselnd, herbei, der mit dem Tode endigte.

21. Cucurbitaceae.

Nachweis des Elaterins. — Bei Gelegenheit einer chemisch-physiologischen Untersuchung über den Fruchtsaft von Momordica Elaterium hat Köhler (N. Repertor. f. Pharm. Bd. 18. S. 596) auch Versuche über den Nachweis des Elaterins im Magen- und

Darminhalt, sowie im Harn damit vergifteter Thiere ausgeführt. Die Contenta wurden im Wasserbade eingetrocknet, mit heissem Weingeist ausgezogen, die Auszüge heiss im Wasserbadtrichter filtrirt und dann zum Syrup verdunstet. Dieser wurde mit dem 3 bis 4fachen Volumen kochenden Wassers behandelt, wobei nur etwa vorhandenes Elaterin und Fett ungelöst bleibt. Das Rückständige wurde bei 110° getrocknet, mit Petroleumäther ausgezogen und die Lösung zur Trockne gebracht. Zum Rückstande setzte man reine, mit etwas Wasser verdünnte Salzsäure, erwärmte, filtrirte nach dem Erkalten und schüttelte die saure Lösung wieder mit Petroleumäther aus, der nun das Elaterin beim Verdunsten krystallisirt hinterliess. Harn wurde nach dem Ansäuern mit etwas Salzsäure einfach zur Syrupsconsistenz eingedampft und das Elaterin mit Petroleumäther ausgeschüttelt.

Zur Constatirung des Elaterins kann, abgesehen von seinen physikalischen Eigenschaften und seinen Löslichkeitsverhältnissen, sein Verhalten gegen conc. Schwefelsäure benutzt werden, in dem es sich es sich mit blutrother Farbe löst. Beim Erwärmen geht die Färbung ins Himbeerrothe über und Wasser scheidet eine braune Substanz aus. Wird Elaterin mit Salzsäure im Wasserbade eingedampft, so färbt sich der Rückstand nach dem Waschen mit Wasser, in dem er unlöslich ist, mit conc. Schwefelsäure amarantroth.

Der Verfasser vermochte das Elaterin auf dem angeführten Wege sowohl im Erbrochenen eines mit Wurstschwarten gefütterten und mit $^1/_{10}$ Gran Elaterin vergifteteu Hundes, dem der Ductus choledochus unterbunden worden war, in der prägnantesten Weise nachzuweisen, als auch dreimal in dem Harn durch Elaterin vergifteter Kaninchen.

Bezüglich des Verhaltens des Elaterins gegen Lösungsmittel mag nach Köhlers Versuchen noch mitgetheilt werden, dass sich dasselbe in nicht zu verdünnten wässrigen Säuren, sowie in conc. Ammoniakflüssigkeit und conc. Kali- und Natronlauge löst. Aus *alkalischer* Lösung geht es leicht in Aether, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff, theilweise in Chloroform, sehr schwer in Benzol und gar nicht in Petroleumäther über, aus *saurer* leicht in Aether, Amylalkohol, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther, theilweise in Chloroform und spurweise in Benzol. Darin, dass es aus saurer Lösung vollständig durch Petroleumäther ausgeschüttelt werden kann, gleicht es unter den bekannteren giftigen alkaloitischen oder indifferenten Pflanzenstoffen nur dem Piperin und Colocynthin, von denen es leicht unterschieden werden kann.

Die differente Wirkung der verschiedenen Handelssorten von Elaterium kommt nach Köhler nicht von verschiedener Bereitung derselben her, sondern wahrscheinlich von Differenzen des Elateringehaltes des Fruchtsaftes, der im August um 0,69% (statt 4—5% des Julisaftes) und im September gar kein Elaterin enthält. Mit der Abnahme an Elaterin geht eine solche der Eiweissstoffe Hand in Hand, dagegen vermehrt sich der Gehalt an Bitterstoff,

Zucker, Chlorkalium und durch Bleizucker fällbaren organischen Säuren.

Bezüglich seiner Wirkung unterscheidet es sich vom Convolvulin, Jalapin u. a. purgirenden Substanzen dadurch, dass es auch Wirkungen auf das Nervensystem hat, und bei subcutaner Application oder bei Injection in die Venen Speichelfluss, Verlust des Bewusstseins und der Sensibilität, sowie Tod und Tetanus zur Folge hat. In diesem Falle fehlen Erbrechen und Purgiren, sowie Darmentzündung nach dem Tode. Ueberhaupt tritt die drastische Wirkung nur auf, wenn das Mittel in dem Darme selbst mit der Galle im Darmsafte in Berührung kommt; in ihres Inhaltes durch Ausdrücken beraubten und doppelt unterbundenen Darmschlingen oder in den Mastdarm gebrachtes pulverförmiges Elaterin hat weder örtliche noch entfernte Wirkung zur Folge.

22. Leguminosae.

Physostigma venenosum Balf. — Im Jahresber. für 1867 pp. 539—543 theilten wir die Resultate der Forschungen von Th. Fraser in Edinburgh und von Ebn Watson in Glasgow über die Wirkung der Calabarbohnen und ihren Antagonismus gegenüber den Venena strychnacea mit. Neuerdings hat Keyworth in Birmingham die günstige Wirkung der Calabarbohnen in einem Falle von Strychninvergiftung beim Menschen constatirt, noch dazu unter sehr ungünstigen Bedingungen. Denn es handelte sich nach der zuerst im Glasgow medical Journal publicirten Krankengeschichte, die wir dem Bulletin de Thérap. (Mars 30. p. 278) entnehmen, um eine Selbstmörderin, welche ein Päckchen Battles Vermin killer, das 3 Gran Strychnin enthielt, in Genever genommen und erst 8 Stunden nach der That zur ärztliche Behandlung kam, nachdem sie schon 1½ Stunden nach der Vergiftung heftige Convulsionen bekommen hatte. Keyworth wandte Tinctura Physostigmatis zu 30 Tropfen an, die er durch eine Zahnlücke einflösste, und sah schon 20 Minuten später einen erheblichen Nachlass der Convulsionen, weshalb er weiter alle halbe Stunde 3 mal dieselbe Menge, dann stündlich ½ Drachme und schliesslich 2stündlich 15 Tropfen der nämlichen Tinctur gab, bis ½ Unze verbraucht war. Es erfolgte Genesung, doch blieb noch 4—5 Tage Schwere in den Gliedern und ein Schwächezustand der Musculatur zurück, so dass die Vergiftete nicht stehen noch sitzen konnte.

Cytisus Laburnum. — Zur Toxikologie dieses Strauches, über dessen giftiges Alkaloid Ref. in N. Jahrbuch f. Pharm. XXXI. 1. ausführliche Mittheilungen gemacht hat, sind noch aus dem Vorjahr einige Vergiftungsfälle hervorzuheben. Besonderes Interesse als Medicinalvergiftung gewährt der Fall von Pollak (Wien. med. Presse 9. Virchow und Hirsch's Jahresber. I. 366) aus der Zeit seines Aufenthaltes in Teheran, wo ein von ihm als Diureticum verordnetes Decoct von *Cytisusblüthen* Erbrechen und Durchfall, Kühle der Extremitäten, Collapsus, Agitation und Verengung der

Pupille bei einem hydropischen Kinde hervorrief, das indess durch diese Cur von seiner Wassersucht fast ganz befreit wurde. Eine Vergiftung durch die *Samen von Cystisus Laburnum* behandelte. Graham (Med. Press and Circul. July 29. Hirsch's Beo. a. a. O.) im Cashel Woodhouse bei 16 Mädchen im Alter von 2—9 Jahren, von denen keines die Zahl der genossenen Samen angeben konnte und welche nach Anwendung von Brechmitteln und Liqu. Ammon. arom. (in einzelnen Fällen) sämmtlich genasen; die beobachteten Erscheinungen waren Erbrechen, Angst, beschleunigter und kleiner Puls, Schmerz im Epigastrium, Zucken der Gesichtsmuskeln, Augenverdrehen, kühle Haut, Neigung zu Schlaf und Stupor, die aber nicht sämmtlich bei allen Vergifteten vorkamen. Der im vorjähr. Berichte ref. Todesfall durch Benagen von Goldregenrinde ist von Wilson (Lanc. Jan. 18. p. 86. 1869) genau beschrieben worden.

Dass auch andere Cytisusarten giftig wirken können, hebt Pollak unter Anführung einer Mittheilung der Botanikers Reissek von dem unserem Goldregen sehr nahestehenden *Cytisus Weldeni* in Dalmatien hervor, welcher bei Ziegen mehrtägige Intoxication bewirken soll.

Giftige Leguminosen Australiens. — Ferd. Müller in Melbourne (Wittstein's Vierteljahrschr. 1869 H. 4. p. 561) behauptet aufs Neue die Giftigkeit von *Gastrolobium bilobum*, die von Wittstein und Fraas vor einigen Jahren in Zweifel gezogen wurde, weil Letzter darin kein Alkaloid fand, sowie *Lotus australis*, bezüglich dessen er angiebt, dass er von einzelnen Stellen im Innern (Lake Torrens) zu 3 Unzen getrocknet Schafe in 1/2 Stunde unter tetanischen Erscheinungen tödte, während von der Küste gesammeltes Kraut zu mehreren Pfunden keine Wirkung hatte. Diese letztere Angabe spricht für Fraas's Annahme, dass die betreffenden Leguminosen, zu den auch *Swainsonia* gehört, den Australischen nur durch epiphytische Parasiten, die sich an bestimmten Localitäten entwickeln, gefährlich werden.

23. Caesalpineae.

Bernatzik (Prag. Vierteljahrschr. 1868, Bd. 100 p. 239. N. Jahrb. f. Pharm. 31. 3. p. 180) unterzog die Bestandtheile des *Copaivbalsams* einer physiologischen Prüfung, welche sich an die früheren Untersuchungen des Verf. über die Bestandtheile der Cubeben anreiht, mit denen die Componenten des Copaivabalsams zwar Analogie aber auch grosse Differenzen zeigen, was weniger vom aetherischen Oel als vom Copaivaharz gilt. Was das Oleum Capaivae aethereum anlangt, so kam es auf der Höhe grösserer Gaben (16—18 Grm.) zu Brechreiz, häufigem Aufstossen, Ructus Leibschmerzen und diarrhoischen Ausleerungen; Harnbeschwerden erschienen erst in der Periode, wo die Wirkung ihren Höhepunkt erreicht hatte. Mässiges Steigen von Pulsfrequenz und Eigenwärme (nicht über 0,5° R.) und Mächtigerwerden des Pulses zeigten sich nach den ersten Dosen, während mit der stärkeren Gastrointestinal-

reizung, starke Pulsschwankung und unbedeutende Erniedrigung der Eigenwärme eintrat. Von dem Copaivaharze riefen bei einer Versuchsperson 5 Grm. Harz nach $1^1/_2$ Stunden heftiges Bauchgrimmen und gleich darauf 3 flüssige Stühle hervor und nach einer weiteren gleichen Dosis nach $^1/_2$ Stunde und desgleichen nach 2 Stunden entwickelte sich ein choleraähnlicher Zufall (15 Stühle und Brechanfälle in einer Nacht), der eine besondere Behandlung erheischte und mehrtägiges Unwohlsein nach sich zog. In einem anderen Falle bewirkte die Dosis von $2^1/_2$ Grm, heftiges Bauchgrimmen und eine 6 Stunden später genommene sofortiges Erbrechen, Schüttelfrost, Zittern am ganzen Leibe, Kollern, Schmerz im Epigastrium bei erheblich vermehrter Harnabsonderung, und bei Fortsetzung der Versuche kam es zu Albuminurie und lebhaften Schmerzen in der Lendengegend, welche Erscheinungen, erst nach den gastrointestinalen Symptomen und dem Aufhören der Harzzufuhr auftretend, ja sogar nach dem Cessiren der Elimination der Harze und nach Besserung des Allgemeinbefindens 5 Tage anhielten. Auffallend erscheint, dass Blase und Urethra nicht viel durch die Harze irritirt wurden, wohl aber nach Einnehmen des Oels, was beim Einnehmen des Oels constant der Fall ist, Andererseits steigern die Harze entschieden, so lange nicht Albuminurie eintritt, die Harnmenge, was das Oel nicht thut. Eine Ausscheidung ungewöhnlicher Harnsäurequantitäten, wie sie Bernatzik bei der Cubebensäure beobachtete, fand nach Copaivaharz nicht statt. Aus den Wirkungsunterschieden der beiden Bestandtheile des Copaivabalsams geht hervor, dass dünnflüssige Balsamsorten (Para), weil sie mehr Oel enthalten, milder wirken müssen als dickflüssige (Maracaibo) oder durch das Alter verdickter Balsam, welches letztere auch durch Beobachtung an 2 Tripperkranken, die einen 40 Jahre alten Balsam erhielten, sich bestätigt fand. Nach dem Einnehmen von Maracaibobalsam zu 25 Grm., entsprechend 12 Grm. Copaivaharz in der kurzen Zeit von 8 Std. stellten sich bei einem Gesunden nicht so heftige Zufälle ein, wie bei den das Harz in kleineren Mengen geprüft habenden Personen.

Ueber das Verhalten des Urins nach dem Genusse des ätherischen Oels und die Art der Elimination des Oels hat Bernatzik die folgenden Erfahrungen gemacht: Der Urin war trotz reichlichem Harzgehalt anfangs klar und sedimentirte selbst nach 24stündigem Stehen nicht; das specifische Gewicht desselben stets hoch, bei Salpetersäurezusatz erfolgte unmittelbar Trübung, welche immer mehr zunahm, und nach 24 Stunden Absatz von Harnsäure in dem trüben uud braunrothen Harn, der beim Filtriren stark rosenroth färbte, worauf sich aus diesem und dem Harnsäuresediment mit Weingeist ein violettrothes Harz, hauptsächlich aus den oxydirten Oelen bestehend und mit einer geringen Menge Farbstoff, ausziehen liess. Die Menge der Harze im Urin hob sich mit steigender Dosis bis zu einer gewissen Höhe, von der sie nach dem Aussetzen des Mittels so rasch wieder fiel, dass nach 36 Stunden kaum noch Spuren nachweisbar waren. Nach dem Genusse des Copaiva-Oels

fanden sich am 1. Tage (18 Grm. Oel) 0,608 Grm., am 2. (12 Grm. Oel) 0, 714 Grm., am 3., als das Oel ausgesetzt wurde, nur 0,165, am 4. kaum noch Spuren, so dass also im Ganzen 4,96 Proc. des genommenen Oels im Urin verharzt wieder erschienen, weniger als bei einem früheren Versuche mit Cubebenöl, was aber davon herrührt, dass letzteres in kleineren Dosen genommen kein Erbrechen verursachte. Zur Entscheidung der Frage, wie viel von den verharzten Producten nach therapeutischen Dosen im Harn eliminirt werden, nahm Bernatzik zunächst 2 Grm., worauf nach $2^1/_2$ Stunden 2 diarrhoische Entleerungen folgten und nach 6 Std. ein balsamisch riechender und durch Salpetersäure gleich und permanent getrübter Urin entleert wurde, während der nach $2^1/_2$ Std. entleerte Harn nicht nach dem Oele roch; 1 Grm. bedingte keine Beschwerden und der zuvor schwach riechende Harn gab mit Salpetersäure keine bleibende Trübung; weitere 2 Grm., die analog den ersten wirkten, liessen wiederum erst nach 6 Std. deutlich harzhaltigen Harn abgehen. Aus dem nach diesen 5 Grm. abgesonderten Urin wurde eine (nicht ganz reine) Harzmasse von 0,31 Grm. extrahirt. — Was die Elimination des Copaivaharzes, das mit Seife eingenommen wurde, betrifft, so fanden sich im Harn, wenn nicht Erbrechen und Durchfall stattgefunden, 13 % wieder, was mit Bernatzik darauf zu beziehen ist, dass die Harzsäuren sich leicht in den alkalischen Darmsäften lösen und daher rascher als das Oel resorbirt werden, welches erst emulgirt und dann innerhalb der Verdauungswege in Harz umgewandelt werden muss. Es erklärt sich hieraus auch, dass das Copaivaharz in Folge massenhafter Resorption die oben erwähnten toxischen Wirkungen bedingen kann.

Die Veränderungen des Harns nach dem Gebrauche des Balsams selbst gehören z. Th. dem Oel, z. Th. dem Harze an. Es werden von Bernatzik als dem aetherischen Oele eigenthümliche Erscheinungen der deutliche Geruch nach dem Balsam, die Bildung eines violettrothen, in den Poren des Filters sich ablagernden harzigen Farbstoffes und die permanente Trübung des sich tief färbenden Harzes auf Zusatz von Salpetersäure, als Folge des Harzes starkes Schäumen und Persistenz des Schäumens gleich einer Seifenlösung, Trübung auf Zusatz weniger Tropfen verdünnter Essigsäure, auf Zusatz kohlensaurer Natronlösung wieder verschwindend, der relativ grössere Harzgehalt und die Fällbarkeit des Harzes aus dem alkoholischen Extracte durch Salzsäure bezeichnet. Vermehrung der Harnmenge wurde in Folge des Erbrechens und Abführens nicht constatirt. Die am 1. Tage entleerte Harnmenge entsprach ziemlich genau der beim Einnehmen des Harzes und des Oeles erhaltenen (700—800 Mgm.).

Wir gedenken auch noch der therapeutischen Versuche, welche auf Bernatziks Veranlassung von österreichischen Militärärzten mit den Bestandtheilen des Copaivbalsams, wobei Bernatzik den Harzcomplex noch in zwei Harzsäuren getrennt hatte, deren eine ein in Alkohol lösliches Kalksalz bildete, während die Kalkverbin-

dung der andern in Alkohol unlöslich war, an tripperkranken Soldaten anstellte. Es ergiebt sich daraus, dass Heilwirkung bei Gonorrhoe beiden Componenten des Balsams zukommt und dass die beiden Harzsäuren sich darin wie der Harzcomplex verhalten, dass es aber Fälle giebt, wo weder das Oel noch die Harze irgend welchen Erfolg haben. Ausserdem wurden verschiedene Balsamsorten geprüft, ein als Parabalsam bezeichneter, aus 48,2 Proc. aetherischem Oel und 40,5 Proc. einer indifferenten weichharzigen Masse bestehend, ferner „Maracaibobalsam" mit 39,5 Proc. ätherischem Oel und 55 Proc. eines Harzgemenges, worin 1 Proc. in Alkohol nicht lösliches Harz und ein sehr alter, gleich dem Canadabalsam zäher, nur 12 Proc. Ol. Aether. enthaltender Balsam. Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass wie der Balsam selbst als solcher jedem seiner einzelnen Bestandtheile in der Therapie des Trippers vorzuziehen ist, so unter den Balsamarten die *dünnflüssigen Sorten*, weil man sie in grösseren Dosen und länger ohne Störung geben kann; von dem alten Balsam brachten Pillen, die 84 Gran des Balsams entsprechen, so heftige Darmzufälle hervor, dass von weiterer Verabreichung abgestanden werden musste. Injectionen mit dem Urine von Versuchspersonen, welche das Copaiva-Oel oder den Balsam in grossen Dosen eingenommen hatten, in die Harnröhre tripperkranker Soldaten, welche Bernatzik zu dem Zwecke vornehmen liess, um die Richtigkeit oder Unrichtigkeit der vielfach ausgesprochenen Behauptung, dass der Copaivabalsam eine directe Wirkung auf die Harnröhrenschleimhaut durch seine im Harn enthaltenen Ausscheidungsproducte übe, anstellen liess, führten zu keinem befriedigenden Resultate, ja bedingten in einigen Fällen Verschlimmerung.

c. Gifte und Arzneimittel des Thierreichs.

1. Myriapoden.

Scolopendra. — An unsere Mittheilungen über die Giftigkeit der amerikanischen Tausendfüsse im Berichte für 1867 p. 545 reiht sich ein neuer Fall, den Rounsaville aus Bluffton in Arkansas (Nashville Journ. Med. and Sury., Jan. 1868) mittheilt. Bei einem 24jährigen Manne entwickelte sich nach dem Bisse in den Arm starke Anschwellung des letzteren mit Erysipelas, dumpfem Schmerz und Nausea; der Fall verlief günstig bei äusserlicher Behandlung und innerer Darreichung von Bromkalium in etwa 6 Tagen. Auffallend ist die Ansicht Rounsaville's, dass an der geschwollenen Stelle sich eine doppelte Reihe von schwarzpunktirten Eindrücken in der Länge von 5 Zoll und 9 Linien von einander entfernt, als Folge der Eindrücke der Füsse des Scolopenders sich gefunden haben soll und dass gerade den Füssen giftige Wirkung beigelegt wird; denn nach den bisherigen Untersuchungen über den Giftaparate der Myriapoden befindet sich dieser an den

Kauwerkzeugen und zwar an der Basis der Mandibeln, deren Einwirkung bei wiederholtem Bisse die punktförmigen Extravasate viel eher hervorrufen konnte als das Einsinken der Füsse.

2. Arachniden.

Mygale. — A. v. Frantzius (Virchow's Arch. Bd. 47. H. 2. p. 235) macht Mittheilungen über eine bisher unbeschriebene Mygale-Art aus Costarica, die zu den Minirspinnen gehört und von den Eingeborenen nur Araña picacaballo genannt wird. Diese soll namentlich dem Vieh durch ihre giftigen Bisse gefährlich werden, aber auch bei Menschen sehr heftige Schmerzen hervorrufen können. Letztere werden meist am Fusse gebissen, doch berichtet Frantzius von 2 Fällen, wo die Verletzung das männliche Glied betraf. Die Spinne scheint nur zu beissen, wenn sie durch unsanfte Berührung gereizt wird. Salmiakgeist ist das beste, natürlich äusserlich anzuwendende Antidot, doch werden auch andre scharfe Flüssigkeiten benutzt. Das Gift wirkt nur local, unterscheidet sich aber nach Frantzius vom Bienen- und Wespengifte durch das Fehlen jedes bedeutenden Transsudates bei der Verletzung und die Tendenz, das Exsudat an der Oberfläche des Hautgewebes auszuscheiden, sowie durch die langanhaltende Entzündung, welche es hervorruft.

3. Amphibien.

Phyllobates melanorhinus. — Ueber eine Kröte, deren sich die Indianer in Neu-Granada zur Vergiftung ihrer Pfeile bedienen, hat Duméril in der Sitzung vom 21. Juni 1869 der Academie des Sciences eine Note von Escobar in Medellin (Provinz Antiquio von Neu-Granada) überreicht. Es scheint sich um *Phyllobates melanorhinus* zu handeln, eine Kröte von orangerother Farbe, von der eine Varietät eine schwarze Unterfläche besitzt. Das Gift wird von der Rückenfläche geliefert und scheint nur im Moment der Secretion vollkommen gut zu sein. Um die Secretion zu veranlassen, wird ein kleiner hölzerner Spatel in den Mund des Thieres gesteckt, um demselben heftige Schmerzen, nicht aber rasch den Tod zu verursachen, und unter dem Einflusse dieser Schmerzen bedeckt sich der ganze Rücken des Thieres mit einer weissen, milchigen, klebrigen Flüssigkeit, mit welcher sofort die Pfeilspitze überzogen wird. Eine beträchtliche Menge Secret erhält man, falls das Thier nicht bei der ersten Operation stirbt, durch Einführen eines spitzen Instruments in eine der hinteren Extremitäten oder durch Einwirkung mässiger Hitze am offenen Feuer. Das Gift kann grosse Thiere, wie Jaguare, und selbst Menschen tödten und scheint Thierversuchen zufolge die Motilität wie das Curare zu afficiren und keine eigentliche Narkose zu bedingen. Es werden durch diese Mittheilung (Comptes rend. LXVIII. 25. p. 1488)

ältere Angaben von Roulin (Rev. des deuxmondes. 1835. IV. 4. 187) bestätigt.

4. Reptilien.

Ueber den Giftapparat der Schlangen, insbesondere über den der Gattung Calophis. — Von grossem Interesse für die Naturgeschichte der giftigen Schlangen ist eine grössere Arbeit von Dr. Ad. Bernh. Meyer (Berl. Mon. Ber. Acad. März 193). Bekanntlich unterscheiden sich die giftigen Schlangen von den ungiftigen nicht allein dadurch, dass ihr Mundsecret eine andere Beschaffenheit hat, sondern es zeigen die Schädelknochen, die Zähne und die drüsigen Organe in ihrem Bau höchst bedeutende Differenzen. Es ist keinem Zweifel unterworfen, dass Schlangen mit durchbohrten Zähnen im Oberkiefer giftig sind, aber neben solchen kommen viele Schlangen mit gefurchten, aber nicht durchbohrten Zähnen vor, über deren Giftigkeit die Ansichten getheilt sind. Manche besitzen gefurchte Zähne im hinteren Theile des Oberkiefers, mit denen eine grössere Drüse mit gesondertem Ausführungsgange zu demselben im Zusammenhange steht; so Dipsas annulata, Homalopsis monilis Kuhl (Coluber monilis L.) aus Java, aber diese Drüsen sind nach Meyer bei Dipsas annulata gewöhnliche Speicheldrüsen und jedenfalls ist die Javanische Homalopsis nach Untersuchungen von Smith, Schlegel, Owen ebenfalls nicht mit Giftdrüsen versehen. Meyer hat überhaupt bei keiner Schlange mit gefurchten Zähnen Giftdrüsen ermitteln können und stellt dieselben deshalb zu den ungiftigen. Was den Bau der Giftdrüsen anlangt, so erscheinen diese überall durch Bindegewebszüge in röhrenförmige Abschnitte getheilt von grösserem oder geringerem Caliber, deren Lumen durch Vorsprünge der Wandungen im Innern wieder durch einige Fächer senkrecht zur Axe der Röhre abgegrenzt ist; in dieser Röhre liegt die Drüsensubstanz, jedoch so dass sie innerhalb einer Röhre ein continuirliches Ganze bildet. Bisweilen stehen die Längsaxen der die Drüsen durchsetzenden Röhren nicht parallel, sondern in einem spitzen oder stumpfen Winkel oder selbst senkrecht zu der Längsaxe der Drüse selbst. So bei *Naja Haje L.* und *tripudians*, *Elaps corallinus* und *lemniscatus*, *Bungarus fasciatus*, *Haplocephalus curtus* und *Pelamys bicolor*. Bei einigen Drüsen ist ausser dieser Abtheilung in Röhren noch eine in grössere Lappen vorhanden, die sich mehr oder minder von einander sondern lassen, so bei Bothrops atrox und Lachesis muta, wo die perlschnurartig ein- und ausgebuchteten Röhren oft abgeplattet oder mehr oder weniger eckig in diesen Lappen liegen und am unteren Rande des Organs allmählig den gemeinsamen Ausführungsgang bilden, der bei Elaps corallinus aus den Röhren der Mitte entsteht. Auch die Viperndrüse (Drüse von Pelias Berus) hat einen röhrigen Bau und das Parenchym derselben besteht (nach einem frischen Präparate) aus glashellen neben einander liegenden und hier und da gegen einander abgeplatteten zel-

ligen Elementen, angeordnet in acinösen, von Bindegewebe umgebenen und von Capillaren reichlich umspülten Complexen, bedeckt oder umgeben von feinen schwach contourirten Körnern, welche Molecularbewegung zeigen und auch im ausgepressten Secrete in grosser Anzahl vorhanden sind. Exquisit röhrenförmigen Bau zeigt die eigenthümliche Giftdrüse von *Causus rhombeatus*, die ganz verschieden von den anderen, über den Nacken bis auf den Rücken herabreicht, an Länge etwa dem sechsten Theile des Thieres gleichkommend; hier sind die Röhren spitzwinklig zur Längsaxe gestellt, vereinigen sich zu Aesten und sammeln sich seitwärts in 2 Hauptbündel, deren Stämme allmählich zusammentreten und den gemeinschaftlichen Giftausführungsgang bilden. Viel merkwürdiger als die Lage der Drüsen bei Causus ist die zuerst von Meyer ermittelte bei *Callophis intestinalis* und *bivirgatus Schlegel-Boie* (*Elaps. intestinalis* und *bivirgatus* Wagler), indem hier die beiden Drüsen innerhalb der Visceralhöhle als langgestreckte tiefgelb gefärbte Organe dicht neben einander liegen, und zwar nicht wie bei Causus direct unter der Haut über der Musculatur der Rippen, sondern auch unterhalb der Rippen und der Musculatur in der Bauchhöhle vor dem Herzen; diese Drüsen erreichen die Länge von $^1/_4$ bis $^1/_2$ des ganzen Thieres. Dieselben sind wie bei Causus von quergestreiften Muskeln umgeben, die nur an der Umhüllungshaut inseriren; ihre Structur ist wie bei Causus und wie bei dieser sind auch besondre grosse Speicheldrüsen hinter dem Auge vorhanden. Der Ausführungsgang der Giftdrüse zeigt vor seiner Ausbreitung über den Giftzahn bei seiner Krümmung nach oben eine sehr starke kuglige Anschwellung. Die Giftigkeit von Callophis intestinalis wird durch Russel verbürgt. Keine andere Elaps-Art aus America, Australien und Africa besitzt die Drüsen der genannten beiden Arten und von den Asiatischen hat sie Elaps calligaster nicht; die im anatomischen Verhalten des Schädels von den als Callophis (mit 13 Schuppen) abgetrennten Species, die sich mehr an Naja anschliessen, während Elaps calligaster sich Bungarus nähert, Abweichungen zeigt; ob die übrigen in Ostindien einheimischen Callophis-Arten sie haben, müssen weitere Untersuchungen lehren. Callophis maculiceps besitzt sie nicht.

Wirkung des Giftes von Naja. — Mit dem Gifte der *Cobra-di-capella*, das von Shortt in Madras herrührte, hat Vulpian (Arch. de Physiol. 1. 123) an Fröschen, Kaninchen und Ratten experimentirt. Die Versuche lehren, dass das Gift nach und nach die Thätigkeit des Nervencentra lähmt und einen Zustand von Somnolenz herbeiführt. Bei Fröschen gleichen die Erscheinungen einigermassen den durch Curare bedingten, sind aber minder energisch; die Leitungsfähigkeit der motorischen Nerven erlischt vor der Muskelcontractilität. Das Herz pulsirt noch einige Zeit nach dem Tode, während die Lymphherzen schon ziemlich früh stillstehen. Im Blute fand Vulpian nicht die von Halford gefundenen moleculären Körperchen. Auch von der Schleimhaut des Tractus aus wird von den Fröschen das Gift resorbirt.

Antidot gegen Schlangengift. — Bekanntlich ist *Liquor Ammonii causticus* in verschiedenen Präparaten ein altes Gegengift bei Intoxication durch den Biss giftiger Schlangen, das namentlich in tropischen Gegenden noch jetzt nicht selten Anwendung findet. So ist z. B. in Ostindien in der Präsidentschaft Bombay Vorschrift, auf jeder Polizeistation Liquor Ammoniae fortis vorräthig zu halten und bei vorkommenden Fällen von Schlangenbiss nach einer gegebenen Vorschrift zu verwenden, welche die Dosen für verschiedene Lebensalter angiebt. Ein Erwachsener erhält 35 Tropfen in einem Weinglas voll Wasser, für das Alter von 12—15 Jahren werden 20—25 Tropfen in 1/2 Weinglas verordnet, für jüngere Personen entsprechend weniger. In anderer Weise hat neuerdings Prof. Halford in Melbourne von dem Ammoniak Gebrauch gemacht, nämlich, indem er Lösungen direct in das Blut einspritzte, was er zuerst bei Thieren mit höchst günstigem Erfolge ausführte, dann aber auch bei einem von einer Schlange gebissenen und höchst schwer ergriffenen Manne, der in Folge dieses Verfahrens gerettet zu sein scheint. Die Ammoniaklösung, welche Halford mit einer gewöhnlichen Spritze zur hypodermatischen Injection in die blossgelegte Vena radialis brachte, besteht aus einem Th. Liquor Ammonii und 2 Theilen Wasser. Ob der Heileffect auf einer Hemmung der Zellenwucherung im Blute, wie Halford annimmt (vgl. Jahresber. f. 1867 p. 544) oder auf den allgemein erregenden Eigenschaften der Ammoniakpräparate beruht, was Ref. für wahrscheinlicher hält, mag dahingestellt bleiben (Pharm. Journ. March p. 547).

5. Säugethiere.

Wurstgift. — Eine sehr gute kritische Zusammenstellung der bisherigen Angaben über das Wurstgift und die Wurstvergiftung hat Müller (Minden) in einer Reihe von Nummern der Deutschen Klinik (35. 37. 39. 40. u. s. w.) gegeben. Neue Fälle, im Königreich Württemberg beobachtet, hat E. Josenhans in Merklingen (Württemb. med. Corr.-Bl. 18) zwei veröffentlicht, daunter den, wie es scheint, durch plötzliches Lungenödem tödtlich geendigten Fall einer 38-jährigen Frau; die Erscheinungen (Störungen des Sehvermögens, des Schlingens, Heiserkeit und Pupillenerweiterung) wichen bei ihr und der miterkrankten Magd, deren Krankheit sich von dem Genusse derselben 6 Wochen alten Hirnleberwurst ableitete, von dem gewöhnlichen Intoxicationsbilde nicht ab.

Fäulnissstoffe. — Neben dem Dorpater von Bergmann und Dragendorff studirten, später von Ersterem und Schmiedeberg rein dargestellten *Sepsin* scheint nach den Untersuchungen von Zuelzer und Sonnenschein (Berl. klin. Wchschr. 12. p. 121) in putriden Flüssigkeiten, die durch 5—8 wöchentliche Maceration von Muskelfleisch bei erhöheter Temperatur gewonnen werden, noch ein zweites Alkaloid zu existiren, das mikroskopische zarte nadelförmige Krystalle bildet, mit Phosphormolybdänsäure einen starken, gelblichen, flockigen, mit Platinchlorid einen bräun-

lich gelblichen, rasch sich zusammenballenden, mit Goldchlorid einen gelblichen, krystallinisch werdenden, mit Jodlösung einen kermesbraunen, mit Sublimat einen starken käsigen weissen Niederschlag gibt und von Tanninlösung weissflockig gefällt wird. Dieses Alkaloid soll in geringen Mengen, in Wasser gelöst auf die Augenbindehaut gebracht bei Katzen und Kaninchen 3—4stündige Pupillenerweiterung und zu etwa 1 Mgm, gelöst in die Jugularis gebracht erhebliches Steigen der Zahl der Herzschläge und absoluten Stillstand des Darms bewirken, so dass es Analogien mit dem Atropin in chemischer und toxischer Beziehung und mit dem Wurstgift bezüglich seiner Wirkung darzubieten scheint. Das zur Darstellung des Alkaloids befolgte Verfahren bestand zunächst darin, dass 1000 Grm. der abgegossenen neutral reagirenden putriden Flüssigkeit mit 1 Grm. Oxalsäure zu stark saurer Reaction versetzt, bis zur Syrupsdicke eingedampft und mit dem doppelten Gewichte stärksten Alkohols mehrfach in der Wärme ausgezogen, die gemischten Auszüge nach dem Erkalten filtrirt, das Filtrat mit Wasser angerührt und nach einigem Stehenlassen durch ein benetztes Filter gelassen, dann die Flüssigkeit über Schwefelsäure verdunsten gelassen wurde. Dann wurde der Rückstand mit kaltem absoluten Alkohol angerührt, nochmals filtrirt und nach Verdunsten des Alkohols der noch saure Rückstand mit Aether geschüttelt, der überstehende Aether nach dem Absetzen abpipettirt und das Schütteln so lange wiederholt, bis der Aether keine färbenden Stoffe mehr aufnahm. Hierauf wurde der so gereinigte Rückstand bei 30° C. zur Trockne verdampft, mit Kalilauge etwas im Ueberschusse versetzt und mit Aether mehrfach geschüttelt, nach einigem Stehen die ätherische Flüssigkeit abgenommen und unter dem Exsiccator spontaner Verdunstung überlassen, wodurch der stark alkalisch reagirende, in oben bezeichneter Weise krystallinische, jedoch noch mit schmierig bräunlicher Masse verunreinigte Niederschlag erhalten wurde.

c. Allgemeine toxicologische Studien.

1) *Nachweis der Alkaloide.* — A. Hilger (Lit. Verz. N. 76) hat Untersuchungen über die Jodverbindungen der Alkaloide ausgeführt mit besonderer Rücksichtnahme auf deren Brauchbarkeit für den Nachweis dieser Pflanzenstoffe. Insbesondere waren es die durch Jod-Jodkalium in der Auflösungen der Alkaloide sich erzeugenden Niederschläge, denen der Verf. seine Aufmerksamkeit zuwandte. Diese Niederschläge entstehen bekanntlich sowohl in neutralen, als in schwach sauren und schwach alkalischen Lösungen und werden zum Theil bei längerem Stehen unter der Fällungsflüssigkeit krystallinisch. Nach den Beobachtungen des Verf. findet dieser Uebergang in den krysallinischen Zutand in *sauren* Lösungen weitaus am raschesten statt; besonders auffallend zeigte sich der günstige Einfluss der Säure beim Morphin und auch beim

Atropin. Die krystallinisch gewordenen Niederschläge zeigen nach mehrtägigem Stehen eine Abnahme der Färbung und verschwinden dabei entweder ganz oder verwandeln sich in farblose Nadeln, während die nach 12 Stunden amorph bleibenden Fällungen wochenlang in der Flüssigkeit aufbewahrt werden können, ohne die geringste Veränderung zu erleiden.

Auf Grund mikroskopischer Untersuchungen dieser Niederschläge glaubt der Verf. zu dem Ausspruche berechtigt zu sein, dass sie für die differenzielle Diagnose der Alkaloide von nicht unbedeutendem Werth seien. Er glaubt, dass ihre mikroskopische Prüfung mit Sicherheit die Erkennung von Strychnin, Brucin, Morphin, Narcein, Coniin und Atropin gestatte und annähernde Feststellung auch für Daturin, Nicotin, Chinin und Cinchonin erlaube. Bezüglich des Näheren müssen wir auf die Originalarbeit verweisen, da ohne die dieser beigegebenen Abbildungen die blosse Beschreibung der beobachteten Formen wenig Werth hat.

Auch über die Abscheidung der Alkaloide aus den durch Jod-Jodkalium in ihren Lösungen bewirkten Niederschlägen hat der Verf. Versuche angestellt, die für die forensische Chemie einige Bedeutung haben. Ein öfters von ihm zu diesem Zweck angewandtes Verfahren bestand darin, dass die durch Decantiren oder Filtriren gesonderten Niederschläge auf einem Uhrgläschen oder in einem Porzellanschälchen mit Ammoniak und wenig Schwefelammonium übergossen und gelinde erwärmt und dann damit vorsichtig eingetrocknet wurden, worauf der Rückstand nur noch mit wenig Wasser abgespült zu werden brauchte (zur Entfernung des gebildeten Jodammoniums), um die Alkaloide in einem für alle Reactionen genügend reinen Zustande zurück zu behalten. — Auch in der Weise gelang die Isolirung mancher Alkaloide gut, dass man die Jod-Niederschläge mit einem wässrigen Silbersalz digerirte, wodurch alles Jod abgeschieden wurde, und dann aus dem Filtrate die Alkaloide durch Ammoniak fällte.

Gelegentlich theilt der Verf. auch noch seine Erfahrungen über die Isolirung der Alkaloide aus den ihren Lösungen durch Kaliumquecksilberjodid bewirkten Niederschlägen mit. Er hält hier folgendes Verfahren für zuverlässig: Der möglichst von der überstehenden Flüssigkeit befreite Niederschlag wird mit einer mässigen Silbersalzlösung digerirt, das Filtrat im Wasserbade *fast* eingetrocknet, dann mit überschüssigem Ammoniak versetzt und nun ganz zur Trockne gebracht, worauf man den Rückstand mit einem der bekannten differenten Lösungsmittel der Alkaloide extrahirt, die die Base beim Verdunsten hinreichend rein hinterlassen.

2) *Ueber den Zusammenhang zwischen chemischer Constitution und physiologischer Wirkung giftiger Substanzen.* — Crum Brown und Fraser (Proceedings of the R. Soc. Edinb. 18 Jan. p. 461) haben ihre Versuche über die Wirkung verschiedener *Ammoniumbasen* fortgesetzt und zunächst die Verhältnisse der von Atropin und Coniin abgeleiteten experimentell erforscht. *Jodür*

und *Sulfat von Methylatropin*, ebenso *Aethylatropin* wirken danach auf den Sympathicus in gleicher Weise, nicht aber auf die Cerebrospinalnerven. Während Atropin paralysirend auf die motorischen und sensibeln Nerven und ausserdem stimulirend auf das Rückenmark wirkt, fehlt die letztere Action dem *Methyl-* und *Aethylatropin*, dagegen wirken diese bedeutend stärker lähmend als das Atropin und sind auf kleinere Thiere in viel geringeren Dosen als das Atropin tödtlich. *Coniin* und *Methylconiin* stehen einander in Wirkung und Giftigkeit sehr nahe; sie bedingen bei Kaninchen Steifigkeit der Extremitäten, woraus Motilitätsstörung resultirt, spasmodische Anfälle, deutliche Steigerung der Reflexaction, allmählich zunehmende Paralyse mit Abnahme und späterem Verschwinden der Reflexerregbarkeit und schliesslich Erstickung, während sie bei Fröschen nur eine Lähmung der Nervenendigungen hervorbringen. *Dimethylconiinsalze* weichen in ihrer Wirkung ab, wirken schwächer, bedingen niemals Convulsionen, und nicht nur bei Fröschen, sondern auch bei Kaninchen Lähmung der motorischen Nervenendigungen. Ueber *Aethylconiin* und *Diaethylconiin* haben auch L. Pélissard, F. Jolyet und André Cahours (Compt. rend. 149) gleichzeitig Versuche angestellt, deren Resultat ist, dass diese Stoffe weit minder intensiv lähmend wirken als Coniin und nur vorübergehende Lähmung der peripherischen Nerven bedingen. Das Diäthylconiinjodür ist schwächer als das Aethylconiin und auch wie das Fraser'sche Dimethylconiin, soll aber, wie das Coniin, Lähmung der Vagi herbeiführen. Fraser und Brown geben diese minder starke Action der Aethylbasen gegenüber den Methylbasen als auch den übrigen von ihnen untersuchten Verbindungen zukommend an und erklären sie durch langsamere Resorption der ersteren.

Richardson (Med. Times. Dcb. 11) weist auf die Analogie der Wirkung der Alkoholreiche und auf den Umstand hin, dass Methylalkohol schwächer, dagegen die höheren Glieder der Reihe: Butyl-, Amyl- und Capryl-Alkohol viel intensiver als Aethyl-Alkohol wirken, Butylalkohol um $^1/_5$ schwächer als Amylalkohol, Caprylalkohol stärker als dieser. Bezüglich der toxischen Wirkung der drei wichtigsten Glieder der Alkokolreiche, Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, ist das Verhältniss schon vor mehreren Jahren (vergl. Ber. für 1864) von Cros dargethan. Der grössere Kohlenstoffreichthum und die geringere Löslichkeit in Wasser, welche den schweren Alkoholen zukommt, hindern ohne Zweifel ihre Verbrennung im Organismus und ihre Elimination.

3. *Ueber den Uebergang verschiedener Salze in die thierischen Gewebe.* — Bence Jones (Journ. de Pharm. et de Chim. Oct. 1860. p. 261) hat eine Reihe von Versuchen über den Uebergang von *Rubidiumchlorür*, *Caesiumchlorür*, *Thalliumsulfat* und *Strontiumchlorür* in die Gewebe des Thierkörpers angestellt. Von Chlorrubidium lässt sich spectralanalytisch $^1/_{1600}$ Gran in Wasser und $^1/_{8000}$ im Urin erkennen; von Chlorcaesium $^1/_{125000}$ Gran in Wasser und $^1/_{52500}$ im Urin. Rubidium wurde weder im Urin noch

in irgend einem Körpertheile bei einem Meerschweinchen, das 3 Gran Chlorrubidium erhalten und in 7½ St. gestorben war, dagegen im Urin eines anderen Meerschweinchens 3 St. nach der Darreichung von 10 Gran und spurenweise in Nieren und Blut, Leber, Linse und Urin, nicht dagegen in Knorpeln und Humor aqueus eines Meerschweinchens, das zuerst 10, später 2 mal 5 Gran erhalten hatte und 25 St. nach der letzten Darreichung getödtet war. In den Linsen zweier staarkranker Menschen, welche 4 resp. 10 St. vor der Operation circa 1 Scrupel Rubidiumchlorür genommen hatten, konnte Rubidium nicht nachgewiesen werden. Caesium wurde im eingeäscherten Urin und im wässrigen Auszuge von Nieren und Leber, dagegen nicht im Blut, Galle, Linse, Humor aqueus und der Asche der Nieren und Leber bei einem Meerschweinchen nach 2 3gränigen Dosen constatirt; nach 6gränigen Dosen 24 St. nach der zweiten Gabe auch in der Asche der Nieren und der Leber, dagegen nicht in den übrigen Theilen; nach 10gränigen Dosen 27 St. nach der zweiten Gabe auch in der Asche der Cruralnerven und in schwachen Spuren auch im Humor aqueus und in der eingeäscherten Linse. Thallium fand Bence Jones schon 2 Stunden nach der Anwendung von 1 Gran Thalliumsulphat im Urin eines Kaninchens, bei zwei 2 St. nach der Anwendung von 3 Gran Thalliumsulphat getödteten Kaninchen fand sich das Metall in Nieren, Leber, Milz und im wässrigen Extract des Blutes und der Linse. Nach zwei Gaben von 2 Gran Thalliumsulphat mit 20stündigem Intervall fand sich bei einem 20 St. nach der zweiten Dosis getödteten Meerschweinchen in der Leber, den Nieren, dem Rippenknorpel und im Nervus cruralis, im Humor aqueus, im wässrigen Extract beider Linse und des Blutes, sowie des Gehirns und im concentrirten Urin, in den Nägeln und im Bauchhaar. Bei einem Meerschweinchen, das 6 St. nach Darreichung von 2 Gran Thalliumsulphat getödtet war, fanden sich schwache Spuren des Metalls im wässrigen Extracte der Linse, deutlich im Urin, keine im wässrigen Extracte der Cruralnerven, — Ein Meerschweinchen, welches in 12 Tagen 1¼ Gran schwefelsaures Silberoxyd erhalten hatte, gestattete den Nachweis von Silber in den eingeäscherten Nieren, Leber und Magen mit Bestimmtheit, weniger bestimmt in der Galle; schwache Spuren fanden sich in der Asche des Urins und der Linse, keine in der des Gehirns. In Bezug auf das Strontium gelang der spectralanalytische Nachweis bei einem 7 St. nach der Darreichung von 4 Gran Chlorstrontium getödteten Meerschweinchen in einem einzigen Tropfen Urin, dagegen nicht in Nieren, Leber und Linse. Ein 14½ St. nach Darreichung von 10 Gran Chlorstrontium getödtetes Meerschweinchen lieferte in Bezug auf Nieren, Leber und eine kleine Harnmenge ein negatives Resultat. Auch nach Darreichung von 5½ Gran im Verlauf von 12 Tagen fand Bence Jones kein Strontium in Linse und Blut, kaum merkliche Spuren in der Asche, der Leber und den Nieren, während der Nachweis im Urin auf das Deutlichste gelang.

4) *Uebergang von Giften in den Foetus.* — J. Cloüet jun. (Journ. de Chim. méd. Juillet. p. 309) konnte in der Leber einer durch Selbstvergiftung mit Zündhölzchen zu Grunde gegangenen schwangeren Frau phosphorige Säure mit Sicherheit nachweisen, dagegen misslang der Nachweis dieser Säure in der Leber des Foetus, der sich im Uterus befand, doch wurde darin Phosphorsäure entdeckt. Die Foetus trächtiger Kaninchen zeigten, wenn letztere Kupfersalze in verschiedenen Zwischenräumen mit dem Futter erhalten hatten und nach einiger Zeit getödtet waren, stets Kupfergehalt und zwar einen nicht grösseren in der Leber als in gleichen Gewichtsmengen Muskelfleisch. Ob es erlaubt ist, hieraus auf das Nichtstattfinden einer Giftdeposition im Fötus zu schliessen, müssen fernere Versuche lehren.

5) *Berichte über die Leistungen pharmakologischer Institute.* — Einen Bericht über die Leistungen des Wiener pharmakologischen Instituts im Sommersemester 1868 hat C. v. Schroff jun. erstattet. Die interessantesten Facta daraus sind im speciellen Berichte unter Loganiaceae, Boragineae, Ranunculaceae und Papaveraceae mitgetheilt.

6) *Untersuchungen über Pfeilgifte.* — Eine sehr umfangreiche Abhandlnng von Valentin (Arch. für Physiol. Bd. I. p. 455, Bd. II. H. 11 u. 12) behandelt Untersuchungen über Pfeilgifte, wobei Arten von Curare (1 aus Venezuela, 4 aus Guyana und eine minder wirksame und wahrscheinlich verfälschte unbekannten Ursprungs), der flüssige Saft von Antiaris toxicaria, die durch Eindickung desselben erhaltene Masse, eine zweite als Upas Antiar bezeichnete Substanz vom Anfang dieses Jahrhunderts, ferner Harz von einem Javanischen Giftpfeile, Antiarin, Pfeilgifte der Wilden am Para, der Buschmann-Hottentotten und der Basutos, endlich eine weisse krystallisirte Masse aus einem von einer Euphorbiacee herstammenden sudanischen Pfeilgifte in Anwendung kommen. Als Versuchsthiere bei Valentin's auf die Erforschung feinerer Verhältnisse gerichteten Experimenten dienten ausschliesslich Frösche, um die Effecte der Respirationsstörungen zu vermeiden. Titrirte wässrige Curarelösungen wurden wegen der in wenigen Tagen erfolgenden Trübung und Schwächung der Wirksamkeit nicht benutzt. Bei Einführung von Curaresplittern unter die Haut hängt die Grösse des Erfolges auch von der Stelle, die das Gift bei der Aufbewahrung einnahm, ab, indem der Luft exponirte oberflächliche Stücke weniger gut als tiefere wirken. Das Gift von Para wirkt analog, aber stärker als Curare.

I. Namen-Register.

II. Sach-Register.

Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. A. Huth in Göttingen.

